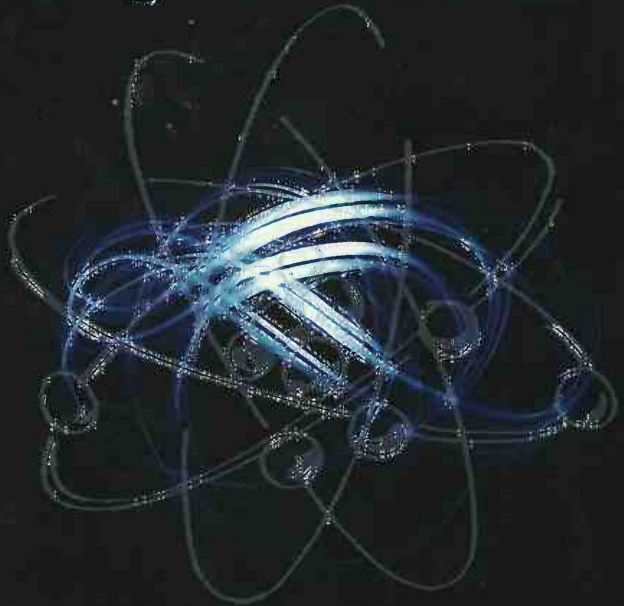


Gabriela Borcia

Fizica

atomului și moleculei



III-13.569

Editura SEDCOM LIBRIS

Gabriela Borgia

Fizica

atomului și moleculei

editura



Referenți științifici

Prof. univ. dr. Mihaela BAICAN

Facultatea de Farmacie, Universitatea de Medicină și Farmacie „Grigore T. Popa”, Iași

Conf. univ. dr. Adrian BÎRZU

Facultatea de Chimie, Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași

Colectivul de redacție

Editor: Petru RADU

Redactor: Alina HUCAI

Operare corectură și tehnoredactare:

Alina HUCAI și Alexandra Silvia PANAETE

Realizarea tehnică a copertei: Alexandra Silvia PANAETE

Descrierea CIP a Bibliotecii Naționale a României

BORCIA, GABRIELA

Fizica atomului și moleculei / Gabriela Borgia. – Iași:
Sedcom Libris, 2014

Bibliogr.

I.S.B.N.: 978-973-670-136-8

539.18

539.19

Copyright © 2014 SEDCOM LIBRIS

Toate drepturile asupra prezentei ediții sunt rezervate Editurii Sedcom Libris, Iași. Reproducerea parțială sau integrală a textelor, prin orice mijloc, precum și a graficii copertei, fără acordul scris al Editurii Sedcom Libris, este interzisă și reprezintă o încălcare a proprietății intelectuale, fiind pedepsită în conformitate cu legislația în vigoare.

Editură recunoscută de Consiliul Național al Cercetării Științifice
din Învățământul Superior (CNCSIS) 2011 (cod CNCSIS 179).

Adresa Editurii SEDCOM LIBRIS

Șos. Moara de Foc nr. 4, cod 700527, Iași, România

Informații, comenzi și propuneri de editare sau colaborare

Tel.: +40 232 242 877; +40 232 234 582; +40 742 769 772; Fax: +40 232 233 080

E-mail: editurasedcomlibris@yahoo.com, editurasedcomlibris@gmail.com

www.editurasedcomlibris.ro

Gabriela Borgia

Fizica

atomului și moleculei



666836

B.C.U. IASI

Editura SEDCOM LIBRIS
Iași, 2014

„Atomii pot fi comparați cu literele alfabetului, care pot fi alăturate în nenumărate moduri pentru a forma cuvinte. În egală măsură, atomii se combină în molecule cu o uimitoare diversitate.” (William Henry Bragg)

CUPRINS

Prefață

XI

Capitolul I

1

NATURA DISCONTINUĂ A MATERIEI

I.1. Natura discretă a substanței și a cantității de electricitate

1

I.1.a. Atomul – particulă compusă

1

I.1.b. Cuantificarea sarcinii electrice. Electronul

3

I.1.c. Determinarea sarcinii electronului

4

I.1.d. Masa atomilor. Izotopi

6

I.2. Caracterul corpuscular al radiației

7

I.2.a. Radiația termică. Legile corpului negru

7

I.2.b. Ipoteza cuantelor. Legea de distribuție a lui Planck

9

I.3. Dovezi experimentale privind natura corpusculară a radiației

10

I.3.a. Efectul fotoelectric. Legile efectului fotoelectric

10

I.3.b. Interpretarea legilor efectului fotoelectric

14

I.3.c. Spectrul continuu al radiației X

16

I.3.d. Efectul Compton

19

Capitolul II

23

MODELE ATOMICE CLASICE ȘI SEMICLASICE

II.1. Modele atomice clasice

23

II.1.a. Modelul Thomson

23

II.1.b. Modelul Rutherford

24

II.2. Modelul Bohr. Generalizări

28

II.2.a. Modelul atomic Bohr

28

II.2.b. Diagrama nivelurilor energetice pentru atomii hidrogenoizi

32

II.2.c. Modelul Bohr–Sommerfeld

36

II.2.d. Momentul magnetic orbital al atomului

39

II.2.e. Modelul atomic spațial al atomului

41

II.2.f. Deficiențele modelului Bohr

43

Capitolul III	45
MODELUL CUANTIC-ONDULATORIU AL ATOMULUI	
III.1. Natura ondulatorie a particulelor	45
III.1.a. Ipoteza lui de Broglie	45
III.1.b. Confirmarea experimentală a ipotezei lui de Broglie	46
III.1.c. Interpretarea statistică a funcției de undă	49
III.1.d. Relațiile de incertitudine	50
III.1.e. Ecuația Schrödinger	52
III.2. Modelul cuantic-ondulatoriu al atomului cu un electron	54
III.2.a. Funcții și valori proprii ale atomului cu un electron	54
III.2.b. Distribuția radială și unghiulară a densității de probabilitate a atomului cu un electron	58
Capitolul IV	67
MOMENTE CINETICE ȘI MOMENTE MAGNETICE ALE ATOMULUI	
IV.1. Spinul electronului	67
IV.2. Modelul vectorial al atomului	72
IV.2.a. Modelul vectorial al atomului cu un electron	72
IV.2.b. Modelul vectorial al atomului cu mai mulți electroni	75
IV.2.c. Structura fină a nivelurilor energetice și a liniilor spectrale ale atomilor	80
IV.3. Atomul în câmp magnetic și electric	82
IV.3.a. Atomul în câmp magnetic. Efectul Zeeman	82
IV.3.b. Tranziții de rezonanță magnetică	86
IV.3.c. Atomul în câmp electric. Efectul Stark	90
Capitolul V	91
ATOMI CU MAI MULȚI ELECTRONI	
V.1. Modelul atomilor cu mai mulți electroni	91
V.1.a. Ecuația Schrödinger pentru atomul cu mai mulți electroni	91
V.1.b. Teoria Hartree	94
V.1.c. Metoda câmpului self-consistent	98
V.1.d. Rezultatele teoriei Hartree	100
V.2. Stările fundamentale ale atomilor cu mai mulți electroni și tabelul periodic al elementelor	105
V.3. Spectre de radiație X	113

Capitolul VI	119
LEGĂTURA CHIMICĂ. STRUCTURA MOLECULEI	
VI.1. Proprietăți generale ale legăturii chimice	119
VI.2. Valența elementelor chimice în metoda perechilor de electroni	124
VI.3. Legături σ și π . Legături multiple	129
VI.4. Hibridizarea	135
VI.5. Combinații chimice ale atomului de carbon	138
VI.6. Valența dirijată și structura spațială a moleculelor	146
Capitolul VII	149
SPECTRELE MOLECULELOR	
VII.1. Stări de mișcare în moleculă	149
VII.2. Spectrele moleculelor	150
VII.3. Spectrul radiației electromagnetice și aplicații	154
Capitolul VIII	157
PROPRIETĂȚI ELECTRICE ȘI MAGNETICE ALE MOLECULELOR	
VIII.1. Proprietăți electrice ale moleculei	157
VIII.1.a. Momentul electric de dipol și polarizația	157
VIII.1.b. Polarizația de deplasare	161
VIII.1.c. Polarizația de orientare	164
VIII.1.d. Momentul electric de dipol și structura moleculei	168
VIII.2. Proprietăți magnetice ale moleculelor	174
VIII.2.a. Momentul magnetic și susceptibilitatea magnetică	174
VIII.2.b. Molecule diamagnetice	177
VIII.2.c. Molecule paramagnetice	179
Anexă	185
CONSTANTE FIZICE ȘI FACTORI DE CONVERSIE UZUALI ÎN FIZICA ATOMULUI ȘI MOLECULEI	
Bibliografie selectivă	187

PREFAȚĂ

Acest material este gândit și realizat pentru a constitui suport de curs la disciplina *Fizica atomului și moleculei*, pentru studenții care o studiază pe parcursul unui semestru.

În acest context, cursul nu urmărește o tratare exhaustivă a tuturor subiectelor acestei discipline. În cadrul unor secțiuni, precum cele privind bazele experimentale ale fizicii atomului și moleculei, sau modelele atomice clasice, sunt prezentate numai reperele de bază. De asemenea, alte secțiuni, care se încadrează în discipline de specialitate, precum spectroscopia moleculelor, sunt tratate într-o manieră mai succintă.

Este făcută, în schimb, o descriere aprofundată în cadrul capitolelor legate de studiul riguros al sistemelor atomice, atât al atomului cu un electron, cât și al sistemelor complexe, precum atomii cu mai mulți electroni și moleculele, folosind teoria cuantică.

Intenția este de a face o prezentare simplă din perspectivă didactică și clară din punct de vedere matematic, evitând utilizarea elementelor de matematică avansată. Se pune accent pe rezultatele abordării teoretice, pe sensul lor fizic și corelația cu alte domenii ale fizicii.

Materialul poate fi descris cel mai bine drept „curs practic”, în sensul în care acesta cuprinde principalele concepte, relații și proprietăți din fizica sistemelor atomice. Recomandarea autorului este, desigur, ca studenții să completeze informația din acest curs cu cea oferită de alte surse bibliografice.

Acest suport de curs utilizează o parte din prezentarea făcută într-un curs precedent, materialul fiind, în mare măsură, restructurat și revizuit, atât în ceea ce privește textul, cât și reprezentările grafice, fiind, de asemenea, completat cu secțiuni noi.

NATURA DISCONTINUĂ A MATERIEI

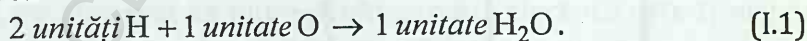
I.1. Natura discretă a substanței și a cantității de electricitate

I.1.a. Atomul – particulă compusă

(17)

Ipoteza atomistă cu privire la natura substanței a apărut încă din Antichitate, când unii filosofi greci au speculat cu privire la caracterul discontinuu al substanței. Leucip și Democrit au introdus conceptul de *atom*, considerând că Universul este constituit din spațiu liber și particule indivizibile, pe care le-au numit *atomi*.

Conceptul de *atom* revine în științele exacte în secolul al XVIII-lea, odată cu descoperirea primelor legi ale chimiei. S-a observat atunci că orice compus chimic este constituit din anumite elemente chimice, în proporții bine determinate, întotdeauna aceleași. Un compus chimic se reprezintă, în general, printr-o formulă simplă, de exemplu, H_2O , NaCl , ceea ce conduce la ideea așa-numiților „întregi mici”. Astfel, formula apei poate fi înțeleasă ca



Existența atomilor a fost demonstrată prin descoperirea legilor gazelor, în particular, a teoriei cinetice a gazelor. Aceasta a fost dezvoltată de către Maxwell și Boltzmann și arată că gazul dintr-o incintă este un ansamblu de particule (atomi, molecule), în continuă mișcare și interacțiune, care se ciocnesc de pereții incintei. În această reprezentare, a fost calculat numărul lui Avogadro N_A , constantă universală cu semnificație deosebită, care reprezintă numărul de particule dintr-un mol de substanță

$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}. \quad (\text{I.2})$$

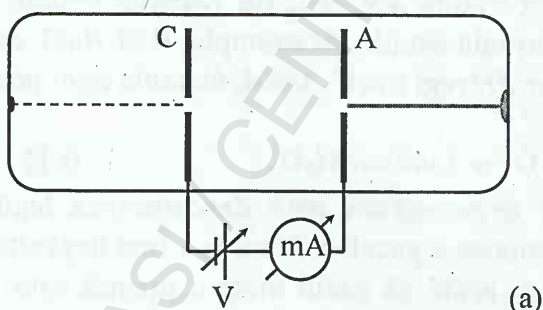
Existența atomilor fiind demonstrată și acceptată, se pune problema structurii acestora, în sensul de a stabili dacă atomul este particulă indivizibilă sau compusă.

Primele dovezi privind structura internă a atomului și constituenții acestuia au rezultat din experimente cu descărcări electrice în gaze, efectuate, prima dată, de către J. J. Thomson, în 1895. Figura I.1 prezintă o schemă simplă a tubului de descărcare utilizat în experiment.

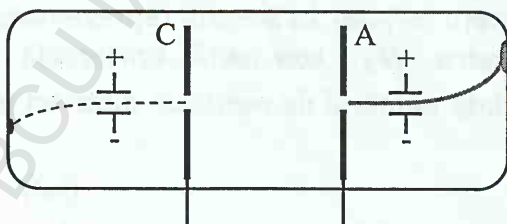
Tubul este constituit dintr-o incintă vidată, la o presiune de ordinul 10^{-2} Torr, în care se află doi electrozi de formă circulară, fiecare având o mică fantă centrală. Între electrozi se poate aplica un câmp electric, folosind un circuit standard care include o sursă de înaltă tensiune în curent continuu și instrumente de măsură.

În absența câmpului electric, gazul nu este conductor, însă, atunci când între electrozi se aplică o diferență de potențial de ordinul $10^2 - 10^3$ V, în circuit apare un curent electric, ceea ce indică producerea unei descărcări electrice în tub.

În experiment s-a observat că în spatele anodului se formează un fascicul luminos, care produce pe peretele opus, în dreptul fantei, o pată luminoasă. Acest fascicul a fost numit *radiație catodică*. În spatele catodului nu se observă vreun fascicul, dar pe peretele opus, în dreptul fantei din electrod, apare un punct luminos. Acesta a fost atribuit, de asemenea, unui fascicul de particule, care a fost numit *radiație canal* [Figura I.1(a)].



(a)



(b)

Figura I.1.

Reprezentare schematică a dispozitivului experimental folosit de J. J. Thomson pentru studiul descărcărilor electrice în gaze

Natura particulelor din cele două fascicule a fost stabilită prin experimente de deviație în câmp electric transversal. Câmpul electric acționează asupra sarcinilor electrice, deplasându-le după direcția câmpului. Sensul deplasării depinde de semnul sarcinilor, conform relației

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = q \vec{E}. \quad (I.3)$$

Folosind un câmp electric uniform, produs, de exemplu, cu ajutorul unui condensator plan, orientat perpendicular față de direcția fasciculelor, conform reprezentării schematice din Figura I.1(b), s-au stabilit caracteristicile acestora.

Astfel, a rezultat că radiația catodică este constituită din particule încărcate negativ, iar radiația canal, din particule încărcate pozitiv, aceste particule fiind constituenți ai atomului.

Pentru aceeași intensitate a câmpului electric transversal, deviația fasciculului de radiație catodică este mult mai mare decât cea a fasciculului de radiație canal, arătând că masa particulelor încărcate negativ este mult mai mică decât a celor încărcate pozitiv.

În plus, deviația particulelor din radiația catodică nu depinde de natura gazului din incintă, indicând faptul că aceste particule sunt constituenți universali ai atomilor și moleculelor. În schimb, deviația particulelor din radiația canal depinde de natura gazului, fiind cu atât mai mare cu cât atomii din incintă sunt mai ușori.

I.1.b. Cuantificarea sarcinii electrice. Electronul

*/(2)

Cuantificarea sarcinii electrice a fost sugerată odată cu descoperirea legilor electrolizei de către Faraday, în 1833. În experimentele de electroliză s-a observat că în electrolit sarcina electrică este transportată de către particule încărcate pozitiv sau negativ, numite *ioni*.

La efectuarea experimentului cu ioni monovalenți, s-a constatat faptul că un mol de ioni transportă întotdeauna aceeași cantitate de electricitate, care a fost numită Faraday, reprezentând

$$1 F = 9,6 \cdot 10^4 C. \quad (I.4)$$

În 1881, Helmholtz a arătat că acest rezultat poate fi explicat numai dacă se admite existența unei *sarcini electrice elementare*, astfel încât un ion monovalent transportă o astfel de sarcină. Sarcina electrică elementară poate fi, atunci, calculată, ca

$$e = \frac{F}{N_A} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C.} \quad (I.5)$$

Sarcina electrică elementară a fost numită *electron*.

Thomson, corelând rezultatele sale cu interpretarea dată legilor electrolizei, ajunge la concluzia că particulele negative din radiația catodică sunt constituenți universali ai atomilor, o particulă transportând sarcina electrică elementară cu semnul „-”. Acestei particule i s-a dat aceeași denumire ca cea a sarcinii electrice elementare, fiind numită *electron*.

Au urmat diferite experimente pentru a determina mărimile caracteristice electronului.

În acest context, trebuie subliniat că, în fizica clasică, proprietățile intrinseci, care definesc o particulă, sunt *masa* și *sarcina electrică*. Determinarea masei și a sarcinii electrice a unei particule se efectuează, în general, în experimente care se bazează pe deviația particulelor încărcate în diverse configurații de câmp electric și/sau magnetic, conform relațiilor

$$\begin{aligned} m \frac{d\vec{v}}{dt} &= q \vec{E}, \\ m \frac{d\vec{v}}{dt} &= q \vec{v} \times \vec{B}. \end{aligned} \quad (I.6)$$

După cum se observă, astfel de combinații de câmpuri nu permit determinarea directă a sarcinii, ci numai a *sarcinii specifice* a unei particule, definite ca raportul dintre sarcina și masa acesteia $\frac{q}{m}$.

Experimental, a fost stabilită valoarea sarcinii specifice a electronului

$$\frac{e}{m} = 1,7 \cdot 10^{11} \text{ C/kg.} \quad (I.7)$$

I.1.c. Determinarea sarcinii electronului

Prima determinare directă a sarcinii electronului a fost făcută de către Millikan, în 1911, printr-un experiment în care se studiază mișcarea unor picături fine de ulei, încărcate electric (electrizate prin frecare cu aerul), în câmp electric longitudinal.

Picăturile se deplasează între plăcile unui condensator plan, după direcția perpendiculară pe plăci, astfel încât forțele care intervin în sistem acționează după aceeași direcție. Acestea sunt forța de greutate $\vec{G}$, forța arhimedică $\vec{F}_a$, forța de frecare $\vec{F}_f$ și forța electrică $\vec{F}_e$, având expresiile

$$\vec{G} = m \vec{g} = \frac{4\pi}{3} r^3 \rho \vec{g},$$

$$\vec{F}_a = -m_{aer} \vec{g} = -\frac{4\pi}{3} r^3 \rho_{aer} \vec{g}, \quad (I.8)$$

$$\vec{F}_f = -6\pi \eta r \vec{v},$$

$$\vec{F}_e = q \vec{E},$$

unde r este raza picăturii (de formă sferică), ρ – densitatea picăturii, η – coeficientul de viscozitate, $\vec{v}$ – viteza și q – sarcina electrică a picăturii.

Pentru distanțe suficient de mari parcurse între plăci, rezultanta forțelor se anulează

$$\vec{G} + \vec{F}_a + \vec{F}_f + \vec{F}_e = 0, \quad (I.9)$$

iar picătura se deplasează cu viteză constantă, care poate fi determinată prin măsurarea timpului în care picătura parcurge o distanță cunoscută.

Ecuția (I.9) conține două necunoscute, q și r , astfel încât sunt necesare două determinări independente pentru aceeași picătură. Pentru aceasta, se selectează două dintre cele trei situații experimentale posibile:

- 1: mișcare în câmp gravitațional, fără a aplica un câmp electric, astfel încât picătura coboară;
- 2: mișcare în câmp gravitațional și câmp electric, aplicat astfel încât forțele $\vec{G}$ și $\vec{F}_e$ au același sens, iar picătura coboară;
- 3: mișcare în câmp gravitațional și câmp electric, aplicat astfel încât forțele $\vec{G}$ și $\vec{F}_e$ să aibă sens opus, iar picătura să urce.

Se poate arăta că cea mai convenabilă variantă din punct de vedere practic, ținând seama că există foarte puține picături electrizate din totalul celor pulverizate, este dată de combinația 3 + 1 (în această succesiune).

În experimentul lui Millikan, s-a demonstrat că sarcina unei picături încărcate electric este un multiplu întreg de sarcini elementare

$$q = e, 2e, 3e, \dots, \quad (I.10)$$

unde

$$e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}. \quad (I.11)$$

Folosind valorile sarcinii e și ale sarcinii specifice $\frac{e}{m}$, se poate calcula masa electronului

$$m = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}. \quad (I.12)$$

I.1.d. Masa atomilor. Izotopi

Fasciculul de radiație canal, pus în evidență în experimentele de descărcări electrice în gaze, este constituit din ionii pozitivi rezultați prin ionizarea atomilor sau moleculelor gazului din tubul de descărcare. Prin ionizare, din atomi sunt scoși electroni, formându-se, astfel, perechi electron – ion pozitiv. Cele două tipuri de particule se deplasează apoi în câmp electric în sensuri opuse.

Masele ionilor pot fi determinate prin *spectrometrie de masă*. Aceasta este o tehnică experimentală care se bazează pe deviația fasciculelor de particule încărcate în câmpuri electrice și/sau magnetice. Se determină, astfel, masele ionilor, care reprezintă, practic, masele atomilor din care provin acei ioni, deoarece electronul are masă foarte mică în comparație cu masa întregului atom.

Măsurătorile au arătat că masa unei specii atomice este multiplu întreg de unități atomice de masă, unde unitatea atomică de masă este

$$u = \text{Da (Dalton)} = 1,6 \cdot 10^{-27} \text{ kg.} \quad (\text{I.13})$$

În plus, s-a demonstrat că unui element chimic nu îi corespunde o singură specie atomică. Orice element chimic este, întotdeauna, un amestec de specii atomice, având același număr atomic Z , dar mase atomice A diferite. Aceste specii se numesc *izotopi*.

Exemple cunoscute de izotopi sunt izotopii carbonului ($Z=6$) $^{12}_6\text{C}$, $^{13}_6\text{C}$, $^{14}_6\text{C}$ sau ai hidrogenului ($Z=1$) ^1_1H , ^2_1D , ^3_1T .

Din această cauză, la exprimarea masei unui element chimic trebuie luate în considerare contribuțiile maselor tuturor izotopilor acelui element. Matematic, operația care permite acest calcul este media ponderată.

Dacă se consideră un element chimic cu n izotopi, având masele $A_1, A_2, \dots, A_n$, masa medie a acestui element se calculează cu relația

$$A = \frac{\sum_{i=1}^n x_i A_i}{\sum_{i=1}^n x_i}, \quad (\text{I.14})$$

unde x_i este fracția molară (abundența naturală) a izotopului i în amestec („ponderea”). Desigur, condiția implicită, atunci când se iau în considerare toți componenții unui amestec, este $\sum_{i=1}^n x_i = 1$ (sau 100%).

Din acest motiv, deși masa unei specii atomice este multiplu întreg de unități atomice de masă (u), masele elementelor chimice, exprimate în u , nu au valori întregi, așa cum se observă din tabelul periodic al elementelor (a se vedea, în Capitolul V, tabelul periodic din Figura V.3).

1.2. Caracterul corpuscular al radiației

1.2.a. Radiația termică. Legile corpului negru

Sursele de radiație cel mai frecvent folosite sunt corpurile solide încălzite și descărcările electrice în gaze. Un exemplu tipic din prima categorie este filamentul de wolfram al unei lămpi cu incandescență.

Radiația emisă de un corp încălzit depinde de temperatura acestuia. Astfel, un filament de wolfram aflat la temperaturi relativ joase emite radiație doar în domeniul infraroșu (lungime de undă mare, energii mici). La creșterea temperaturii, spectrul radiației emise se deplasează spre lungimi de undă mici (energii mari), încât, la aproximativ 500°C filamentul emite în vizibil, iar după aproximativ 1000°C apare alb-incandescent.

Radiația depinde, așadar, de temperatură, aceasta fiind mărimea fundamentală ce caracterizează starea termică a unui corp. Din acest motiv, radiația emisă sau absorbită de un corp se numește, de obicei, *radiație termică*.

Dacă un corp se află în echilibru termic cu mediul înconjurător (temperatură constantă, aceeași cu cea a mediului), energia radiației emise este egală cu energia radiației absorbite de către corp. Radiația emisă și absorbită, în acest caz, se numește *radiație termică de echilibru*. Legile radiației termice sunt valabile pentru radiația de echilibru.

Radiația termică are un spectru continuu.

Caracteristicile radiației termice sunt descrise prin două tipuri de mărimi:

- *mărimi integrale* – se referă la energia totală a radiației emise sau absorbite (de obicei, de către unitatea de suprafață a corpului),

- *mărimi spectrale* – se referă la energia radiației corespunzătoare unității de interval spectral (adică unei frecvențe sau lungimi de undă date); aceste mărimi se notează, de obicei, cu un indice ν (pentru unitatea de interval de frecvență) sau λ (pentru unitatea de interval de lungime de undă).

Toate corpurile emit și absorb radiație, dar în mod diferit. Pentru a descrie aceasta, se definește factorul spectral de absorbție A_ν , ca fiind raportul dintre puterea radiației absorbite și puterea radiației incidente (pe unitatea de suprafață a corpului), corespunzătoare frecvenței ν .

În general, $A_\nu \leq 1$. Corpul pentru care $A_\nu = 1$ este un corp ideal și se numește *corp negru*. Toate corpurile reale sunt așa-numite „corpuri gri”, având $A_\nu < 1$.

Corpul negru permite stabilirea legilor radiației termice. O aproximație suficient de bună a unui corp negru poate fi realizată în laborator, folosind o incintă închisă, încălzită și menținută la o temperatură constantă, cu pereții interiori înnegriți și având pe una dintre fețe o fantă cu diametrul foarte mic. Suprafața fantei se comportă ca un corp negru. Radiația care cade pe suprafața fantei intră în incintă, dar este foarte puțin probabil ca, ulterior, să iasă din incintă, deoarece suferă reflexii multiple pe pereții interiori, fiind rapid absorbită.

Una dintre legile radiației termice este legea Stefan – Boltzmann, stabilită întâi pe cale empirică și demonstrată apoi prin considerente termodinamice. Legea are forma

$$R = \sigma T^4, \quad (I.15)$$

unde R se numește *emitanță* și reprezintă puterea totală a radiației emise de unitatea de suprafață a unui corp aflat la temperatura T . Constanta

$$\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}^4 \quad (I.16)$$

este *constantă lui Stefan*.

A fost urmărit apoi comportamentul mărimilor spectrale, prezentând un deosebit interes modul de variație al distribuției spectrale a densității (volumice) de energie a radiației (densitatea spectrală a radiației), notată ρ_λ sau ρ_ν .

Densitatea spectrală nu se poate determina direct pe cale experimentală, deoarece este o caracteristică a radiației din incintă, dar se poate calcula folosind mărimi ce caracterizează radiația ce părăsește incinta, adică radiația emisă.

Determinarea legii de distribuție $\rho_\nu(\nu, T)$ sau $\rho_\lambda(\lambda, T)$ a fost problema de bază a teoriei radiației termice.

Experimental, a fost obținută o familie de curbe ρ_λ ca în Figura 1.2, unde $\lambda_{\max}$ reprezintă lungimea de undă corespunzătoare maximului densității spectrale, la o temperatură T dată.

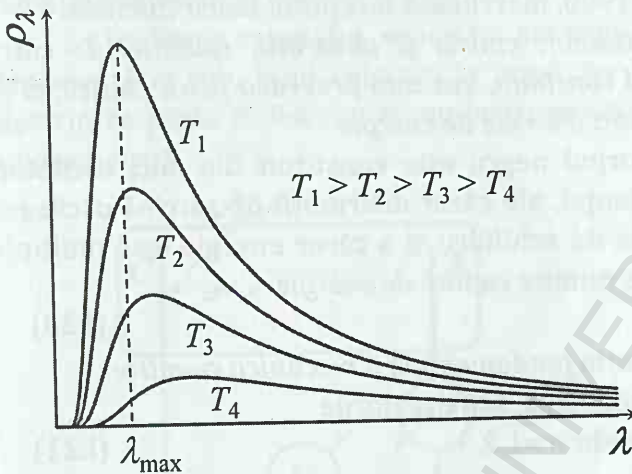


Figura 1.2.

Curbe de distribuție ale densității spectrale a radiației $\rho_\lambda(\lambda)$ pentru diferite temperaturi T

Dependența dintre $\lambda_{\max}$ și temperatura T a fost stabilită prin considerente termodinamice, sub forma

$$\lambda_{\max} \cdot T = b, \quad (1.17)$$

fiind cunoscută drept legea deplasării lui Wien. Constanta

$$b = 2,9 \cdot 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{K} \quad (1.18)$$

este *constanta lui Wien*.

Forma curbelor din figură nu a putut fi explicată folosind legile fizicii clasice.

1.2.b. Ipoteza cuantelor. Legea de distribuție a lui Planck

Încercările de a găsi o formulă unică pentru a descrie dependența $\rho_\lambda(\lambda)$ sau $\rho_\nu(\nu)$, obținută experimental, prin considerente clasice, au condus la erori grave. Au fost propuse diferite legi de variație, dar toate acestea explicau doar parțial curbele de tipul celor din Figura 1.2.

Prima formulă care descria corect $\rho_\nu(\nu)$ pe tot domeniul spectral a fost propusă de către Planck, fiind găsită întâi pe cale empirică. Aceasta este cunoscută drept *legea de distribuție a lui Planck*, având forma

$$\rho_\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/KT} - 1}, \quad (I.19)$$

unde ν este frecvența radiației, c viteza luminii, K este constanta Boltzmann, T temperatura și h o constantă.

Pentru a demonstra relația (I.19), a fost necesară o ipoteză revoluționară, numită *ipoteza cuantelor*. Se consideră că enunțul acestei ipoteze, care a fost făcut în 1900, marchează începutul fizicii cuantice.

Conform ipotezei cuantelor, emisia și absorbția radiației de către substanță nu are loc în mod continuu, așa cum prevedea fizica clasică, ci în mod discontinuu, prin cantități discrete de energie.

În această ipoteză, corpul negru este constituit din mici oscilatori (atomii și moleculele substanței, ale căror distribuții de sarcină oscilează periodic), care emit radiația de echilibru și a căror energie este multiplu întreg al unei valori minime, numite *cuantă de energie*

$$\varepsilon = h\nu. \quad (I.20)$$

Ecuția (I.20) este *ecuația fundamentală a mecanicii cuantice*.

Energia oscilatorilor poate lua, astfel, valorile

$$E_n = n\varepsilon = nh\nu, \text{ unde } n=1, 2, 3, \dots \quad (I.21)$$

Constanta h este *constantă Planck*

$$h = 6,6 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}. \quad (I.22)$$

$\rho_\nu(\nu)$ poate fi calculată înmulțind energia medie a unui oscilator (se iau în considerare ponderile diferitelor valori individuale ale energiei) cu numărul modurilor de oscilație din unitatea de volum (dedus prin considerente termodinamice), regăsindu-se legea de distribuție (I.19).

Astfel, teoria lui Planck arată că emisia și absorbția radiației au un caracter discret. Ulterior, s-a demonstrat că nu numai emisia și absorbția radiației, ci și radiația însăși are un caracter discret, corpuscular.

I.3. Dovezi experimentale privind natura corpusculară a radiației

I.3.a. Efectul fotoelectric. Legile efectului fotoelectric

Efectul fotoelectric, descoperit de Hertz, în 1887, constă în emisia de electroni de către suprafața unei substanțe iradiate cu radiație având frecvență suficient de mare. Electronii emiși prin efect fotoelectric sunt numiți, în general, *fotoelectroni*.

Dispozitivul experimental utilizat, numit, uzual, *celulă fotoelectrică*, este reprezentat schematic în Figura I.3. Acesta este constituit dintr-un tub vidat în care sunt plasați doi electrozi, între care se aplică o diferență de potențial, folosind un circuit electric care cuprinde o sursă de tensiune continuă și instrumente de măsură. Tubul este prevăzut cu o fereastră (din cuarț), care permite iradierea suprafeței catodului folosind o sursă de radiație convenabilă.

La iradierea catodului, suprafața acestuia emite electroni. Aceștia se deplasează în tub, fiind colectați la anod, iar în circuit apare un curent electric, ce poate fi detectat cu un instrument suficient de sensibil (nano-ampermetru).

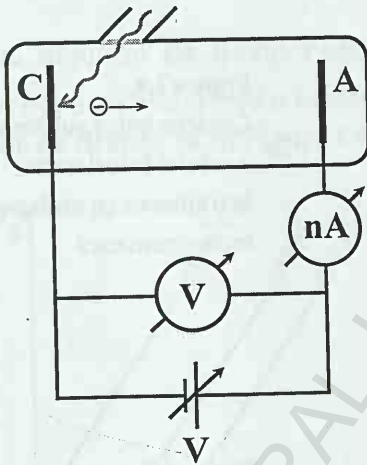


Figura nI.3.

Reprezentare schematică
a celulei fotoelectrice

Studiind dependența curentului electric de tensiunea aplicată între electrozi, pentru anumiți parametri ai radiației, se obțin caracteristicile curent-tensiune, sau așa-numitele caracteristici voltamperice $I(V)$. S-au stabilit, în acest mod, *legile efectului fotoelectric*.

1. Între momentul iradierii catodului și cel al emisiei de electroni, detectat prin apariția curentului I , nu există un decalaj măsurabil. Dacă acesta există, este mai mic de 10^{-9} s, astfel încât se consideră că efectul fotoelectric se produce instantaneu.
2. Pentru un flux Φ dat al radiației incidente și o lungime de undă λ dată (radiație monocromatică), caracteristica $I(V)$ are forma din Figura I.4. Pentru radiație monocromatică având aceeași lungime de undă, dar flux diferit, $I(V)$ depinde de Φ , ca în Figura I.5.

Se observă că, pentru un potențial negativ V_0 (anodul negativ față de catod, așadar câmpul electric frânează electronii), curentul devine egal cu 0. V_0 se numește *potențial de frânare* sau *potențial de tăiere a curentului*.

Cu creșterea potențialului V peste valoarea V_0 curentul crește continuu, după care, la un moment dat, rămâne la o valoare constantă. Se spune că se atinge așa-numitul *curent de saturație* I_{sat} .

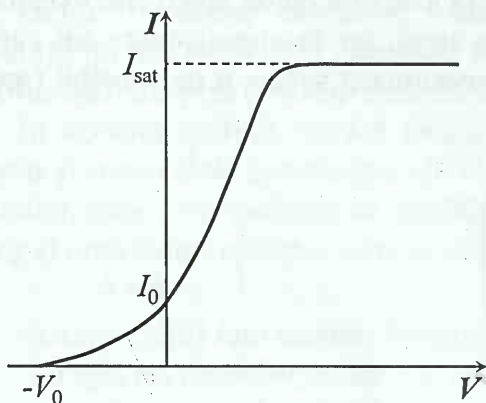


Figura I.4.

Caracteristica voltamperică a celulei fotoelectrice la iradierea cu radiație monocromatică

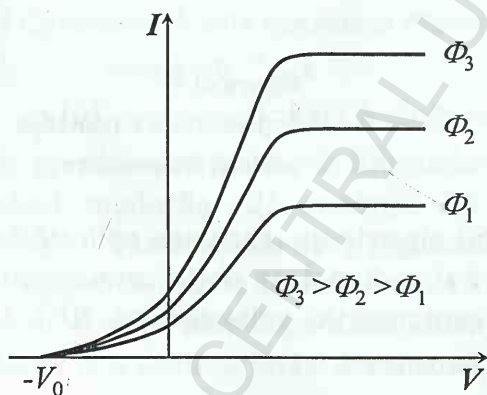


Figura I.5.

Caracteristici voltamperice ale celulei fotoelectrice la iradierea cu radiație monocromatică având aceeași lungime de undă și flux diferit

Curbele din Figura I.5 arată că I_{sat} este proporțional cu fluxul radiației incidente

$$I_{\text{sat}} \propto \Phi \quad (1.23)$$

- Chiar dacă între electrozi nu se aplică o diferență de potențial ($V=0$), în circuit se detectează un curent diferit de 0. Acesta este așa-numitul *curent de zero* I_0 .

Existența lui I_0 arată că electronii sunt emiși la suprafața catodului cu viteză diferită de 0. Electronii, fiind scoși de la diferite adâncimi din material, trebuie să învingă forțe care îi leagă în materialul catodului de intensitate diferită, astfel încât sunt emiși cu viteze diferite și diferite de 0.

Unii electroni au viteză suficientă pentru a străbate spațiul catod – anod fără o accelerare suplimentară, fiind colectați la anod și producând curentul de zero. În aceste condiții, V_0 este o măsură a *energiei cinetice maxime a fotoelectronilor* $E_{c \max}$, fiind potențialul pentru care sunt frânați și cei mai rapizi dintre aceștia. Se poate scrie, atunci

$$E_{c \max} = eV_0 \quad (I.24)$$

4. V_0 nu depinde de fluxul radiației incidente, dar variază liniar cu frecvența acesteia. Pentru materiale diferite ale catodului, se obține o familie de drepte ca în Figura I.6.

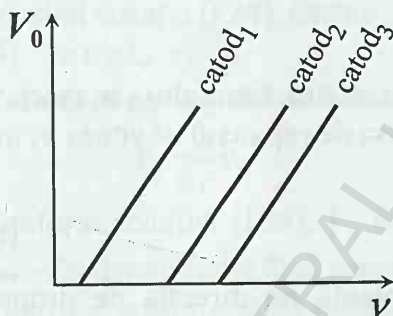


Figura I.6.

Dependența potențialului de frână de frecvența radiației, pentru diferite materiale

Se observă că panta dreptelor $V_0(\nu)$ este aceeași, indiferent de materialul din care este confecționat catodul.

5. Există o frecvență minimă ν_0 , de la care se produce efectul fotoelectric, numită *frecvență de prag*.

Efectul fotoelectric are loc, așadar, numai pentru radiație cu frecvența $\nu \geq \nu_0$, unde ν_0 depinde de materialul catodului.

Observațiile 1 – 5, cunoscute drept legile curentului fotoelectric, sunt în contradicție parțială sau totală cu legile fizicii clasice.

Dacă radiația este descrisă în acest proces ca o undă, aceasta ar putea transfera energie electronilor din atomii materialului catodului în mod continuu. Atunci, efectul s-ar produce pentru orice valoare a frecvenței. În plus, ar exista un decalaj variabil de producere a efectului, necesar diferiților electroni din material pentru a acumula energia suficientă pentru a părăsi suprafața catodului.

I.3.b. Interpretarea legilor efectului fotoelectric

Interpretarea legilor efectului fotoelectric a fost făcută de către Einstein, în 1905, printr-o teorie care are la bază ipoteza cuantelor enunțată de Planck.

Conform acestei teorii, energia radiației este transportată în cantități finite, în cuante de energie $h\nu$. Particula care transportă o cantă de energie este numită *foton*. În această reprezentare, radiația este un ansamblu de fotoni sau un *flux de fotoni*.

Un foton are energia

$$\varepsilon = h\nu. \quad (I.25)$$

Asemănător particulelor din fizica clasică, fotonului i se asociază și un impuls. Fotonul, fiind o particulă cu masa de repaus 0 și viteza c , impulsul acestuia are mărimea

$$p = \frac{\varepsilon}{c} = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}. \quad (I.26)$$

Direcția impulsului este determinată de direcția de propagare a unei electromagnetice, care este dată de vectorul de undă

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda} \hat{k}, \quad (I.27)$$

unde $\hat{k}$ este versorul direcției de propagare.

Vectorul impuls se scrie atunci

$$\vec{p} = \frac{h}{\lambda} \hat{k} = \hbar \vec{k}, \quad (I.28)$$

unde $\hbar$ este constanta Planck redusă

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}. \quad (I.29)$$

În această reprezentare, efectul fotoelectric se produce în urma interacțiunii dintre un foton (din fasciculul de radiație incident pe catod) și un electron (dintr-un atom al materialului catodului).

În interacțiune, *fotonul cedează întreaga sa energie, fiind absorbit*. Energia fotonului este absorbită de către electron, fiind folosită pentru a compensa energia de legătură în material (energie potențială E_p), diferența regăsindu-se ca energie cinetică a electronului E_c . Ecuația generală de conservare a energiei este

$$h\nu = E_p + E_c. \quad (I.30)$$

Energia de legătură este diferită pentru diferiți electroni din material. Cea mai mică energie de legătură le corespunde electronilor scoși de la „suprafață”, cel mai slabi legați în material, fiind numită *lucru de extracție*, notat, de obicei, L_e . Acești electroni au cea mai mare energie cinetică la părăsirea materialului, așa-numita energie cinetică maximă $E_{c \max}$ (E_p este minimă, iar atunci E_c este maximă).

Pentru acești electroni, ecuația de conservare a energiei este

$$h\nu = L_e + E_{c \max} \quad (I.31)$$

care, folosind ecuația (I.24), devine

$$h\nu = L_e + eV_0. \quad (I.32)$$

Rezultă că potențialul de frânare depinde de frecvență după relația

$$V_0 = \frac{h}{e} \nu - \frac{L_e}{e}. \quad (I.33)$$

Conform ecuației (I.33), V_0 depinde liniar de frecvența radiației ν , panta acestei dependențe fiind constantă.

Pentru a produce efect fotoelectric, este necesar, așadar, ca fotonul incident să aibă suficientă energie pentru a învinge forțele care țin electronul legat în material. Energia minimă a fotonilor care pot produce efect fotoelectric este, atunci, egală cu lucrul de extracție

$$h\nu_0 = L_e, \quad (I.34)$$

de unde se determină frecvența de prag

$$\nu_0 = \frac{L_e}{h}. \quad (I.35)$$

Pentru $\nu < \nu_0$, rezultă $h\nu < L_e$, iar efectul fotoelectric nu se produce.

Ecuația (I.31) este *ecuația lui Einstein a efectului fotoelectric* și permite validarea teoriei lui Einstein privind natura corpusculară a radiației, prin determinarea foarte precisă a constantei lui Planck h , care rezultă aceeași cu cea determinată din legea de distribuție a densității spectrale a radiației (I.19).

Experimentul prin care se determină h se bazează pe *metoda câmpului întârziator* (câmp de frânare a fotoelectronilor, anodul fiind polarizat negativ față de catod). În experiment, se măsoară potențialul de tăiere a curentului electric V_0 , pentru valori cunoscute ale frecvenței radiației incidente. Dependența $V_0(\nu)$ se fitează, conform ecuației (I.33), cu o dreaptă. Panta dreptei este $\frac{h}{e}$, iar ordonata la origine $-\frac{L_e}{e}$.

Lucrul de extracție se determină, astfel, direct, având unitatea de măsură electronvolt (eV), iar h se calculează din panta dreptei.

I.3.c. Spectrul continuu al radiației X

Radiația X, studiată sistematic de către Röntgen, este radiație electromagnetică având lungime de undă foarte mică, de obicei, în domeniul 0,1–100 Å (a se vedea clasificarea regiunilor spectrale, din Capitolul VII). Denumirea de radiație X a fost propusă deoarece, în momentul descoperirii, precum și mult timp după aceea, natura acestei radiații nu a fost cunoscută.

Natura și caracteristicile radiației X au fost determinate prin difracție pe cristale. Un cristal se comportă ca o rețea de difracție tridimensională, cu o constantă a rețelei determinată de distanțele interatomice, având, astfel, un ordin de mărime adecvat pentru a pune în evidență lungimea de undă foarte mică a radiației X.

Radiația X se produce la bombardarea unui material (așa-numita țintă) cu un fascicul de electroni foarte rapizi (energii de ordinul 10^4 – 10^6 eV). Dispozitivul experimental este reprezentat schematic în Figura I.7.

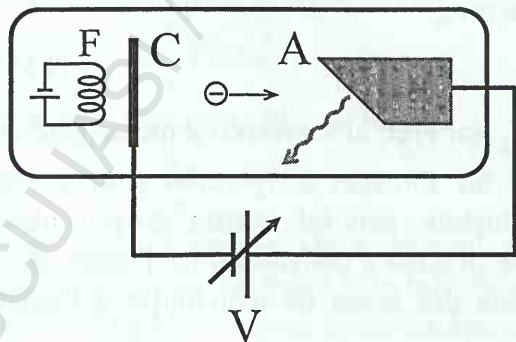


Figura I.7.

Reprezentare generală a dispozitivului experimental de producere a radiației X

Acesta este constituit dintr-o incintă vidată (presiune de ordinul 10^{-10} – 10^{-9} Torr, pentru ca electronii să nu piardă energie prin ciocniri cu atomii gazului), în care sunt plasați doi electrozi. Electronii, produși la catod prin termoemisie (catod cu încălzire directă sau indirectă, prin intermediul unui filament), sunt accelerați în diferența de potențial foarte mare dintre anod și catod (10^1 – 10^3 kV) și bombardează suprafața anodului. Anodul, numit și anticatod, sau chiar țintă, are o construcție specială, care include, în primul rând, un circuit de răcire, deoarece se încălzește foarte puternic în timpul funcționării, iar suprafața sa este înclinată la 45° față de direcția fascicului de electroni. La o bombardare cu electroni de energie suficient de mare, la suprafața țintei se emite radiație X.

Radiația X are un spectru complex, cu profilul general din Figura I.8, dat de suprapunerea a două spectre: *un spectru continuu*, de intensitate relativ mică, și *un spectru de linii*, de intensitate mult mai mare.

Spectrul continuu al radiației X nu depinde de natura materialului din care este confecționat anticatodul, ci de tensiunea de accelerare a electronilor. Intensitatea radiației prezintă un maxim pentru o anumită lungime de undă, urmat de o scădere lentă, aproape asimptotică, spre 0, pentru lungimi de undă mari. În schimb, pentru lungimi de undă mai mici, are o scădere rapidă, iar intensitatea se anulează pentru o anumită valoare a lui λ . Aceasta este cunoscută drept *limita, de la lungimi de undă mici, a spectrului continuu al radiației X*.

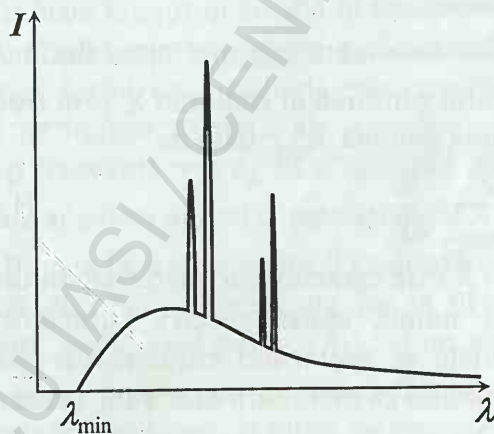


Figura I.8.

Profilul general al unui spectru de radiație X

Spectrul continuu este caracterizat, așadar, printr-o lungime de undă minimă $\lambda_{\min}$, iar, atunci, printr-o frecvență maximă

$$\nu_{\max} = \frac{c}{\lambda_{\min}} \quad (I.36)$$

pentru care s-a stabilit, experimental, relația

$$h\nu_{\max} = eV_0, \quad (I.37)$$

care arată că limita spectrului continuu al radiației X este determinată de energia electronilor care lovesc suprafața țintei.

Acest rezultat poate fi explicat numai dacă se consideră că radiația este un ansamblu de fotoni având energia $h\nu$.

Spectrul continuu al radiației X se produce prin mecanismul de frânare a electronilor în câmpul nucleelor, fiind numită, din acest motiv, și radiație de frânare.

Un electron, având energia cinetică $E_c = eV_0$, este frânat în câmpul unui nucleu atomic, pierzând energie, astfel încât energia sa cinetică devine $E'_c < E_c$. Conform legilor electrodinamicii, o particulă încărcată, în mișcare accelerată, emite radiație, a cărei energie este dată de legea conservării energiei în sistem

$$h\nu = E_c - E'_c. \quad (I.38)$$

Rezultă că energia radiației emise nu poate fi mai mare decât o valoare maximă

$$h\nu_{\max} = E_c = eV_0, \quad (I.39)$$

care corespunde electronilor care își pierd întreaga energie cinetică ($E'_c = 0$) în interacțiunea cu nucleele.

Fotonii emiși, așadar, nu pot avea o energie mai mare decât $h\nu_{\max}$. Aceasta determină limita spectrului continuu al radiației X, prin frecvența maximă $\nu_{\max}$ sau lungimea de undă minimă $\lambda_{\min}$, date de

$$\nu_{\max} = \frac{eV_0}{h}, \quad \lambda_{\min} = \frac{c}{\nu_{\max}} = \frac{hc}{eV_0}. \quad (I.40)$$

Spectrul de linii al radiației X este caracteristic materialului din care este confecționat anodul, fiind numit, uzual, spectru caracteristic al radiației X. Mecanismul de emisie al spectrului caracteristic poate fi discutat în relație cu modelul atomului cu mai mulți electroni, prezentat în Capitolul V.

I.3.d. Efectul Compton

Efectul Compton are loc la difuzia radiației X pe substanță.

În Figura I.9, este prezentată o schemă foarte simplă de realizare a experimentului. Dispozitivul cuprinde o sursă de radiație X, un sistem de fante pentru colimarea fascicului de radiație, substanța difuzantă (constituită din atomi ușori, pentru ca efectul să fie observabil) și un analizor al radiației difuzate după diferite unghiuri φ față de direcția fascicului incident.

În experiment, se constată că în spectrul radiației difuzate după diferite unghiuri este prezentă componenta cu aceeași lungime de undă λ_0 ca a radiației incidente, dar și o componentă cu lungimea de undă mai mare $\lambda > \lambda_0$. Diferența dintre lungimile de undă λ și λ_0 depinde de unghiul de difuzie φ .

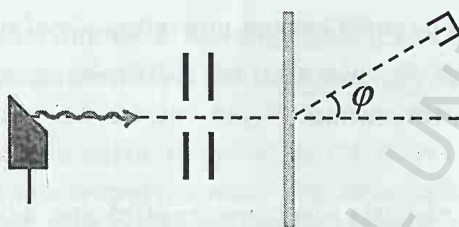


Figura I.9.

Schema de realizare
a experimentului de
difuzie Compton

Apariția componentei cu $\lambda > \lambda_0$ reprezintă difuzia Compton sau efectul Compton.

Difuzia Compton se află în totală contradicție cu legile fizicii clasice, aducând confirmarea directă și definitivă privind natura corpusculară a radiației. Astfel, dacă radiația este considerată o undă, câmpul electric al undei ar induce oscilații ale atomilor și moleculelor din substanță cu aceeași frecvență $\nu = \nu_0$ ca a radiației incidente, iar în spectrul radiației difuzate ar exista numai componenta cu $\lambda = \lambda_0$.

Difuzia Compton poate fi explicată dacă se consideră că radiația este un flux de fotoni. Efectul are loc în urma interacțiunii dintre un foton incident, având energia $\varepsilon_0 = h\nu_0$, și un electron din substanță (slab legat, încât poate fi considerat liber). În interacțiune, fotonul incident este absorbit și rezultă un alt foton, de energie $\varepsilon = h\nu < \varepsilon_0$, diferența de energie fiind preluată de către electron sub formă de energie cinetică. Astfel, $\nu < \nu_0$, iar în radiația difuzată apare o componentă cu $\lambda > \lambda_0$.

Efectul se descrie cantitativ utilizând legile de conservare a energiei și impulsului, la ciocnirea elastică dintre foton și electron, în tratare relativistă (energiile implicate în proces sunt mari). Se pot obține, astfel, relații între diferitele mărimi implicate în proces.

Relația care descrie modificarea lungimii de undă la difuzia Compton este

$$\Delta\lambda = \lambda - \lambda_0 = 2 \frac{h}{m_0 c} \sin^2 \frac{\varphi}{2} = 2\Lambda \sin^2 \frac{\varphi}{2}. \quad (\text{I.41})$$

$\Delta\lambda$ este numită *deplasare Compton*, iar Λ se numește *lungimea de undă Compton a electronului*, având valoarea

$$\Lambda = \frac{h}{m_0 c} = 2,4 \cdot 10^{-12} \text{ m} = 2,4 \text{ pm}. \quad (\text{I.42})$$

Efectul Compton constituie, prin urmare, confirmarea directă a caracterului corpuscular al radiației.

- ♦ Orice particulă are asociată o lungime de undă Compton, prin relația $\lambda = h/m_0 c$.

Masele altor particule sunt, însă, mult mai mari decât cea a electronului, astfel încât lungimile lor de undă Compton sunt mult mai mici.

În accepția fizicii moderne, radiația electromagnetică are, așadar, un caracter dual. În anumite fenomene fizice, radiația trebuie considerată o undă, iar în altele, un flux de cuante de energie (fotoni).

Caracterul ondulatoriu al radiației este evidențiat direct în fenomene fizice specifice undelor, precum interferența, difracția, polarizarea. Pe de altă parte, fenomene precum emisia și absorbția radiației de către atomi, efectul fotoelectric, emisia radiației X, difuzia Compton demonstrează caracterul corpuscular al radiației.

Radiația electromagnetică are o natură duală, fiind atât undă, cât și ansamblu de corpusculi.

MODELE ATOMICE CLASICE ȘI SEMICLASICE

II.1. Modele atomice clasice

II.1.a. Modelul Thomson

Experimentele cu descărcări electrice în gaze au demonstrat că atomul este constituit din sarcini electrice pozitive și negative. Particulele purtătoare de sarcini negative sunt electronii, constituenți universali ai atomilor, ale căror proprietăți intrinseci (masă, sarcină electrică) au fost determinate experimental. Era necesară, însă, o descriere a modului în care este distribuită sarcina electrică în atom, care să explice corect proprietățile atomului și, în particular, emisia și absorbția radiației de către atomi.

Primul *model atomic* a fost elaborat de către W. Thomson, în 1902, și dezvoltat de către J. J. Thomson, în 1903. În cadrul acestui model foarte simplu, se considera că sarcina pozitivă este uniform distribuită într-o sferă cu raza egală cu raza atomului (aproximativ 10^{-10} m), iar electronii se află în această sferă, în mișcare permanentă și foarte rapidă, astfel încât, în ansamblu, întregul sistem este neutru din punct de vedere electric.

Într-un atom neutru, cu numărul atomic Z , în care se găsesc Z electroni având sarcina totală $-Ze$, sarcina pozitivă este egală cu $+Ze$. Se demonstrează că, dacă această sarcină $+Ze$ este uniform distribuită în întreg volumul atomului, un electron din atom, aflat, la un moment dat, la o distanță r de centrul atomului, este supus unei forțe de tip elastic

$$\vec{F} = -k\vec{r}, \quad \leftarrow \text{electron supus} \quad (\text{II.1})$$

ceea ce corespunde unei mișcări oscilatorii armonice.

Electronul se comportă, în acest caz, ca un oscilator armonic, având frecvența proprie ν_0

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_0}}, \quad \nu_0 = \frac{\omega_0}{2\pi}, \quad \omega_0 = \sqrt{\frac{F}{m_0}} \quad (II.2)$$

unde k este constanta elastică și m_0 masa electronului.

Conform legilor fizicii clasice, un oscilator armonic emite radiație cu frecvența $\nu_1 = \nu_0$ (frecvența fundamentală) și $\nu_2 = 2\nu_0$, $\nu_3 = 3\nu_0$, ... $\nu_n = n\nu_0$... (armonicele superioare).

Verificarea modelului, pe baza datelor experimentale, arată că acesta descrie corect faptul că atomii emit spectre de linii (radiație cu valori bine determinate ale frecvenței), dar frecvențele $n\nu_0$ calculate în modelul Thomson sunt în totală neconcordanță cu valorile măsurate.

II.1.b. Modelul Rutherford

Rutherford

Modelul a fost elaborat de Rutherford, în urma unor experimente realizate de către acesta și colaboratori ai săi, în care s-a studiat împrăștierea fasciculelor de particule rapide pe foițe metalice subțiri. Primul experiment, care a pus și bazele modelului, a urmărit împrăștierea unui fascicul de particule α pe o foiță subțire din aur. Particulele α sunt nuclee de heliu ($Z=2$, $q=+Ze=+2e$), emise de nuclee care se dezintegrează radioactiv, având energii de ordinul a câțiva MeV.

O schemă simplă de realizare a experimentului este prezentată în Figura II.1. Sursa S emite particule α , care trec prin diafragma D , formând un fascicul care cade pe foița metalică (ținta) M și sunt înregistrate de placa fotografică P . Particulele împrăștiate de substanța difuzantă mai pot fi înregistrate și cu ajutorul unor detectori cu scintilații.

După interacțiunea cu foița metalică, particulele sunt împrăștiate după diferite unghiuri θ față de direcția inițială a fasciculului.

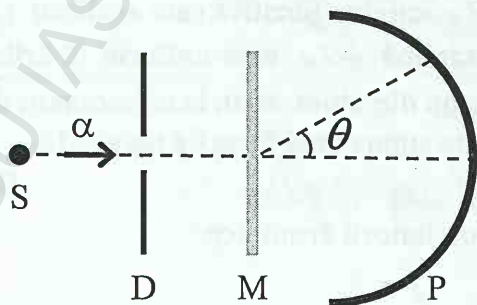


Figura II.1.

Schema de realizare a experimentului lui Rutherford

În experiment au fost numărate particulele α împrăștiate într-un același interval de timp, după diferite unghiuri $\theta \in [0, \pi]$. Timpul total necesar măsurătorilor a fost foarte mare, pentru a permite înregistrarea unui număr semnificativ de particule pentru toate valorile unghiului θ și, apoi, prelucrarea statistică a datelor.

Experimentul a arătat că majoritatea particulelor trec nedeviate sau numai puțin deviate față de direcția inițială (θ foarte mic), precum și că numărul de particule împrăștiate scade foarte rapid odată cu creșterea lui θ , dar nu atinge valoarea 0 nici măcar pentru $\theta = 180^\circ$.

Aceste rezultate sunt în evidentă neconcordanță cu modelul Thomson și demonstrează, în primul rând, că sarcina pozitivă din atom are o structură granulară, în sensul că ocupă numai anumite regiuni din acesta. Dacă sarcina pozitivă ar fi uniform distribuită în atom, nicio particulă α nu ar trece de foiță, din cauza forței de respingere dintre sarcini de același semn. În plus, observarea unor particule α împrăștiate la unghiuri foarte mari, de până la 180° , se poate explica numai dacă o particulă interacționează cu întreaga sarcină pozitivă a unui atom.

Plecând de la observațiile experimentale, Rutherford propune un model atomic în care sarcina pozitivă din atom ocupă o regiune de dimensiune foarte mică în comparație cu dimensiunea atomului, această regiune concentrând, practic, și întreaga masă a atomului. Această regiune a fost numită nucleu și are dimensiunea de ordinul $10^{-15} - 10^{-14}$ m.

În această ipoteză, rezultatele experimentului se explică pe seama devierii particulelor α în urma respingerii electrostatice de către nucleu.

Dacă se consideră un flux constant de particule incidente, acestea sunt uniform distribuite pe unitatea de suprafață și în unitatea de timp. Majoritatea particulelor trec, așadar, la distanțe mari de nucleu (nucleele ocupă un volum mic din atom) și nu sunt deviate, sau sunt deviate foarte puțin. Numărul particulelor care trec la distanțe relativ mici de nucleu, fiind împrăștiate la unghiuri mari, reprezintă o fracție foarte redusă din numărul total de particule. În cazul ciocnirilor frontale, unghiul de împrăștiere este de 180° (retroîmprăștiere). $\rightarrow$ *retroîmprăștiere*

Rutherford susține ipoteza existenței nucleului printr-un formalism matematic. Se consideră un act elementar de ciocnire între o particulă α , cu sarcina $+2e$, și un nucleu, cu sarcina $+Ze$, particula fiind respinsă de câmpul coulombian creat de nucleu. Configurația și parametrii interacțiunii sunt reprezentați în Figura II.2.

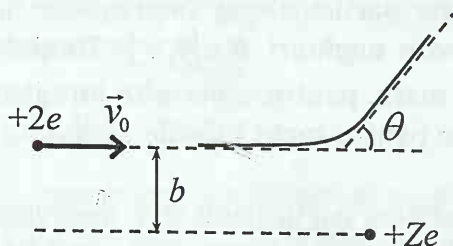


Figura II.2.

Traectoria teoretică a unei particule α care interacționează cu un nucleu

Particula are o viteză inițială $\vec{v}_0$, determinată de energia $W = mv_0^2/2$. Parametrul de ciocnire b reprezintă distanța la care ar trece particula față de nucleu, dacă interacțiunea nu ar avea loc. Înainte și după ciocnire particula se deplasează rectiliniu uniform, iar θ este unghiul de împrăștiere (deviația particulei față de direcția inițială de mișcare).

Cu acești parametri, se calculează traiectoria particulei și se stabilește relația care descrie unghiul de împrăștiere

$$\cot \frac{\theta}{2} = \frac{(4\pi\epsilon_0) W b}{Z e^2}. \quad (\text{II.3})$$

Se observă că θ depinde de energia particulei W , parametrul de ciocnire b și tipul nucleului (prin numărul atomic Z).

Relația (II.3) nu poate fi verificată experimental, deoarece nu se poate studia un act individual de interacțiune, iar atunci nu se cunoaște b .

Modelul poate fi validat folosind o teorie statistică, în care, considerând un fascicul incident de flux N foarte mare (N reprezintă numărul de particule pe unitate de suprafață și în unitate de timp), care cad pe o suprafață pe care nucleele au o distribuție uniformă (numărul de nuclee pe unitatea de suprafață n constant), se calculează numărul ΔN de particule din fascicul împrăștiate într-un unghi solid dat $\Delta\Omega$, după un unghi θ , unde $\theta \in [0, \pi]$.

Prin această teorie, Rutherford găsește relația

$$\Delta N = nN \left[\frac{Z e^2}{(8\pi\epsilon_0) W} \right]^2 \cdot \frac{\Delta\Omega}{\sin^4 \frac{\theta}{2}}. \quad (\text{II.4})$$

Din (II.4), rezultă că, pentru $\Delta\Omega$ constant, un difuzor dat (n și Z fixate) și un flux de particule dat (N și W constante),

$$\Delta N \cdot \sin^4 \frac{\theta}{2} = \text{constant}. \quad (\text{II.5})$$

Relația (II.5) se numește *formula lui Rutherford* și poate fi verificată experimental, deoarece nu mai depinde de actul individual de interacțiune (nu depinde de b). Având la bază însă o teorie statistică, verificarea formulei necesită un număr reprezentativ de particule împrăștiate pentru toate valorile $\theta \in [0, \pi]$. Din cauza fracției mici de particule împrăștiate după unghiuri mari, este necesar un număr foarte mare de măsurători.

Relația (II.5), găsită pe cale teoretică, se corelează foarte bine cu datele experimentale, demonstrând existența nucleului.

Distribuția sarcinii pozitive în atom fiind stabilită, Rutherford dezvoltă, pe această bază, așa-numitul model planetar al atomului, în care consideră că electronul orbitează în câmpul nucleului, în mod asemănător cu planetele care gravitează în jurul unei stele centrale.

Legile mecanicii arată că orbita electronului în câmpul nucleului în modelul planetar este stabilă, dacă traiectoria este circulară. Nucleul se află în centrul traiectoriei circulare, conform reprezentării din Figura II.3.

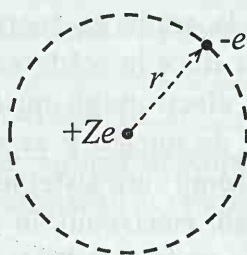


Figura II.3.

Traiectoria circulară a electronului în câmpul nucleului, în modelul planetar al atomului

Echilibrul forțelor la mișcarea pe orbita circulară se scrie

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r^2}, \quad (\text{II.6})$$

unde forța centripetă este forța coulombiană $-\frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r^2}$, exercitată de nucleul cu sarcina $+Ze$ asupra electronului $-e$, m – masa electronului, v – viteza liniară a acestuia pe orbită, iar r – raza orbitei.

Energia totală a electronului E este suma dintre energia cinetică T și energia potențială V a acestuia

$$E = T + V = \frac{mv^2}{2} - \frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r}. \quad (\text{II.7})$$

$$\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot r}$$

Folosind relația (II.6), rezultă

$$\frac{mv^2}{2} = \frac{Ze^2}{(8\pi\epsilon_0)r}, \quad (II.8)$$

Handwritten: $\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} - Ep$

iar relația (II.7) devine

$$E = -\frac{Ze^2}{(8\pi\epsilon_0)r}. \quad (II.9)$$

Energia totală a electronului are semnul „-”, arătând, conform regulii generale în care forțele de atracție au semnul „-”, iar forțele de respingere semnul „+” (datorită sensului în care acționează, în raport cu sensul vectorului de poziție al unei particule față de cealaltă), că în sistem domină forțele de atracție, care sunt *forțe de legătură*, iar sistemul este *legat*.

Electronul este *legat în atom*, iar energia E dată de relația (II.9) are semnificația unei *energii de legătură* a electronului.

Modelul planetar are deficiențe importante.

Conform electrodinamicii clasice, o particulă încărcată, în mișcare accelerată, emite radiație. Aceasta conduce la scăderea energiei totale a particulei, ceea ce, conform ecuației (II.9), ar duce la scăderea continuă a razei orbitei r . Ar rezulta astfel că orbita electronului nu este stabilă. Electronul s-ar apropia continuu, în spirală, de nucleu și ar sfârși prin a „cădea” pe nucleu, ceea ce nu are sens fizic. Atomii sunt sisteme stabile.

În plus, conform legilor electrodinamicii, electronul, în mișcarea sa accelerată pe orbita circulară, ar emite radiație cu orice valoare a frecvenței. Aceasta ar însemna că atomul emite un spectru continuu, ceea ce nu concordă cu datele experimentale, care arată că atomii emit spectre de linii.

Așadar, modelele elaborate pentru a explica structura și proprietățile atomilor, folosind numai considerente de fizică clasică, nu au condus la rezultate corecte. În descrierea atomilor trebuia introdusă teoria cuantică.

II.2. Modelul Bohr. Generalizări

II.2.a. Modelul atomic Bohr

Un model atomic corect trebuia să descrie, în primul rând, modul în care atomii emit spectre de linii și să permită determinarea lungimilor de undă ale liniilor spectrale, în acord cu datele experimentale.

Cel mai simplu atom este atomul de hidrogen, iar modelele atomice au urmărit întâi descrierea acestui atom.

În 1885, Balmer a analizat liniile spectrale ale atomului de hidrogen cunoscute la acea vreme și a observat că pot fi descrise printr-o relație unică. Formula, propusă pe cale empirică, este

$$\lambda = B \frac{n^2}{n^2 - 4}, \quad \lambda = B \frac{n^2}{n^2 - 4} \quad (\text{II.10})$$

unde λ este lungimea de undă a liniei spectrale, n un număr care poate lua valorile $n=3, 4, 5 \dots$, iar B o constantă.

Liniile spectrale ale unei specii atomice date, descrise printr-o relație unică, formează o serie spectrală.

Liniile hidrogenului descrise prin relația (II.10) formează așa-numita serie Balmer.

Rydberg rescrie relația (II.10) sub forma

$$\tilde{\nu} = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad (\text{II.11})$$

unde $\tilde{\nu}$ este numărul de undă, n este același număr $n=3, 4, 5 \dots$, iar R se numește constanta Rydberg. Empiric, s-a stabilit valoarea acestei constante

$$R = 1,096 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}. \quad \tilde{\nu} = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (\text{II.12})$$

Ulterior, au fost descoperite și alte serii spectrale ale hidrogenului, toate fiind descrise prin relații de forma generală (II.11). În ordine, acestea sunt

seria Lyman $\tilde{\nu} = R \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n=2, 3, 4 \dots,$

seria Balmer $\tilde{\nu} = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n=3, 4, 5 \dots, \quad (\text{II.13})$

seria Paschen $\tilde{\nu} = R \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n=4, 5, 6 \dots,$

...
Seria Balmer este singura care are linii în domeniul vizibil.

Relațiile (II.13) nu au putut fi explicate folosind teoria clasică. Acestea au fost stabilite, de altfel, înainte de enunțarea de către Planck a ipotezei cuantelor pentru a explica emisia și absorbția radiației de către atomi.

Relațiile (II.13) au fost explicate în cadrul modelului Bohr.

În 1903, Bohr propune un model atomic care are la bază o serie de postulate. Postulatele lui Bohr cuprind trei enunțuri de bază.

1. Postulatul stărilor staționare

Electronul se deplasează în atom pe orbite staționare. Acestea corespund stărilor staționare ale atomului. În aceste stări, atomul nu emite și nu absoarbe energie. Energiile stărilor staționare iau valori discrete $E_1, E_2, \dots, E_n \dots$

2. Postulatul de cuantificare a momentului cinetic

Momentul cinetic unghiular al electronului, pe o orbită staționară, ia valori care sunt multipli ai unui moment cinetic elementar $\hbar$.

$$|\vec{p}| = mvr = n\hbar. \quad p = mvr = n\hbar \quad (II.14)$$

n este număr cuantic, cu valorile $n=1, 2, 3 \dots$

3. Postulatul frecvențelor

Atomul emite sau absoarbe energie la trecerea electronului de pe o orbită staționară pe alta. Dacă energia stării inițiale este E_{n_1} , iar energia stării finale E_{n_2} , energia fotonului emis sau absorbit este

$$h\nu_{n_1, n_2} = |E_{n_2} - E_{n_1}|. \quad h\nu_{n_1, n_2} = E_{n_2} - E_{n_1} \quad (II.15)$$

Relația (II.15) reprezintă legea conservării energiei la tranziția atomului între două stări staționare. Dacă $E_{n_2} > E_{n_1}$, atomul efectuează o tranziție de pe o stare de energie mai mică pe o stare de energie mai mare, prin absorbție de energie, iar dacă $E_{n_2} < E_{n_1}$, tranziția se face de pe o stare de energie mai mare pe una de energie mai mică, cu emisie de energie.

- ♦ Simbolul $\vec{p}$, folosit în acest capitol pentru momentul cinetic, provine dintr-un formalism al mecanicii analitice, în care momentul cinetic este unul dintre impulsurile generalizate asociate mișcării particulei pe o traiectorie dată, iar impulsurile generalizate au simbolul p . Această notație va fi înlocuită în Capitolul III, conform convenției de notare a momentului cinetic în mecanica cuantică.
- ♦ În relația (II.14), termenul din stânga reprezintă mărimea momentului cinetic. Momentul cinetic este momentul impulsului și este definit, în mecanica clasică, prin relația $\vec{p} = \vec{r} \times m\vec{v}$. Pentru o traiectorie circulară, $\vec{v} \perp \vec{r}$, iar mărimea momentului cinetic devine $|\vec{p}| = mvr$.

- ♦ Postulatul 2 se corelează cu simetria câmpului de forțe din sistem. Câmpul de forțe creat de nucleu este descris de potențialul $V(r) = -\frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r}$, care depinde numai de coordonata radială r . V nu depinde de direcția în spațiu după care se găsește electronul. Un potențial de forma $V(r)$ este un potențial cu simetrie sferică (suprafețele echipotențiale ale unui astfel de câmp sunt suprafețe sferice cu centrul în origine). Un câmp de acest tip se mai numește și *câmp de forțe centrale*. Se demonstrează că, într-un potențial cu simetrie sferică, în afară de conservarea energiei totale E (valabilă în orice sistem fizic), se conservă și momentul cinetic unghiular p (în mărime), regula fiind valabilă pentru orice traiectorie stabilă, indiferent de forma acesteia. O traiectorie dată într-un câmp $V(r)$ este caracterizată, așadar, prin parametrii E și $|\vec{p}|$. Din acest motiv, este propusă o relație de cuantificare a momentului cinetic.
- ♦ Sistemul de coordonate în care se descrie un sistem fizic se alege în acord cu simetria câmpului de forțe din acel sistem. Astfel, pentru câmpuri de forțe centrale, se lucrează întotdeauna într-un sistem de coordonate polare, în corelație cu simetria sferică a potențialului $V(r)$. Pentru cazul cel mai general, al mișcării în spațiu, se alege sistemul de coordonate sferice (r, θ, φ) .

Pe baza postulatelor 1 – 3 și păstrând modelul planetar, se pot calcula parametrii clasici asociați unei orbite circulare a electronului în câmpul nucleului. Calculul pornește de la sistemul de ecuații (II.6) și (II.14), în care necunoscutele sunt raza orbitei r și viteza electronului pe orbită v .

Parametrii dinamici corespunzători unei orbite date sunt *cuantificați*, iar valorile lor depind de numărul cuantic n . Notăția acestor parametri respectă convenția generală, conform căreia numărul sau numerele cuantice de care depind parametrii respectivi se scriu ca indici (dreapta jos). În modelul Bohr se notează ca indice numărul cuantic n , singurul care intervine în descrierea sistemului.

Astfel, pentru raza orbitei electronului, se găsește relația

$$r_n = \frac{n^2}{Z} \cdot \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m e^2}, \quad (\text{II.16})$$

iar relația care descrie energia totală a electronului este

$$E_n = -\frac{Z^2}{n^2} \cdot \frac{m e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2}. \quad (\text{II.17})$$

Energia E_n a electronului pe o orbită n reprezintă energia stării staționare n a atomului.

Energia are semnul „-”, având semnificația unei energii de legătură a electronului în atom, și rezultă, de altfel, din aceeași formulă (II.9) ca la modelul Rutherford, prin înlocuirea lui r cu r_n pentru orbita n , deoarece configurația particulelor din sistem este aceeași (modelul planetar).

Pentru exprimarea parametrilor asociați unei orbite staționare n se pot utiliza, într-o scriere condensată, mărimi etalon. Prin convenție, acestea se referă la starea $n=1$ a atomului de hidrogen ($Z=1$), care este starea fundamentală a atomului ${}_1\text{H}$.

Raza orbitei devine

$$r_n = \frac{n^2}{Z} a_0, \quad (\text{II.18})$$

unde

$$a_0 = r_1 = \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi m e^2} = 0,53 \text{ \AA} \quad (\text{II.19})$$

este raza primei orbite Bohr a atomului de hidrogen.

a_0 stabilește ordinul de mărime al dimensiunii atomilor, toți atomii având dimensiuni de ordinul Ångströmilor (Ångström – Å).

Energia se poate scrie

$$E_n = \frac{Z^2}{n^2} \cdot E_H, \quad (\text{II.20})$$

unde

$$E_H = E_1 = -\frac{m e^4}{8 \varepsilon_0^2 h^2} = -13,6 \text{ eV} \quad (\text{II.21})$$

este energia atomului de hidrogen în stare fundamentală.

II.2.b. Diagrama nivelurilor energetice pentru atomii hidrogenoizi

Modelul atomic Bohr este valabil pentru toți atomii cu un electron. Dintre aceștia fac parte atomul neutru de hidrogen ${}_1\text{H}$, precum și atomi ionizați (ioni) ca ${}_2\text{He}^+$, ${}_3\text{Li}^{2+}$, ${}_4\text{Be}^{3+}$..., care au $Z \neq 1$, dar au un singur electron în învelișul lor electronic. Toți aceștia sunt cunoscuți sub denumirea generală de atomi (sau ioni) *hidrogenoizi*, fiind constituiți dintr-un nucleu $+Ze$ și un electron $-e$.

Stările atomului cu un electron sunt determinate de stările unicului electron dintr-un astfel de atom.

Energiile stărilor staționare E_n determină nivelurile energetice ale atomului. Denumirea de nivel energetic se asociază valorii constante a energiei unei stări date, precum și convenției de reprezentare a energiilor pe diagrama nivelurilor energetice.

Diagrama nivelurilor energetice constă dintr-o axă verticală (axa energiei E), pe care se figurează nivelurile, prin segmente orizontale, plasate în dreptul valorii corespunzătoare a energiei, astfel încât unui nivel n îi corespunde energia E_n .

Diagrama nivelurilor energetice ale atomului hidrogenoid, așa cum rezultă din modelul Bohr, în care energia este dată de relațiile (II.17) sau (II.20), este reprezentată în Figura II.4. O astfel de diagramă poate fi numită simplu diagrama energetică.

Toate nivelurile energetice se găsesc la valori negative ale energiei.

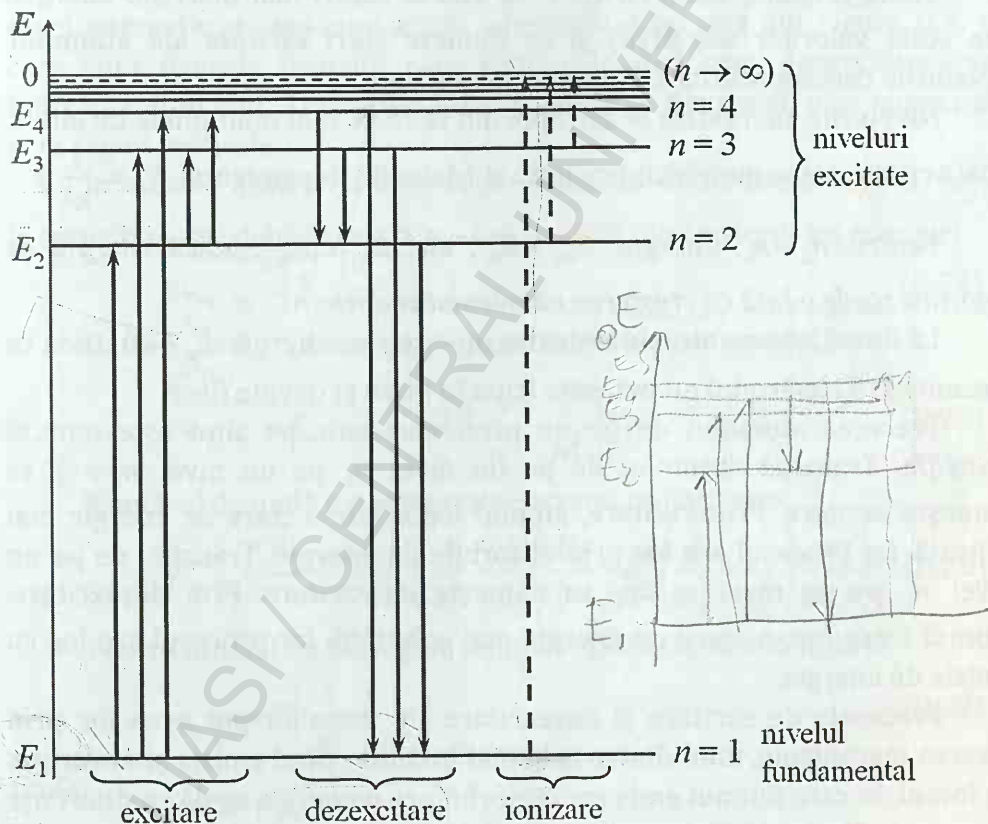


Figura II.4.

Diagrama nivelurilor energetice ale atomului hidrogenoid

♦ În acest context, trebuie înțelese și utilizate corect valorile energiei E_n . O energie mai mică pe scala din Figura II.4, adică un nivel energetic situat mai jos (energie „mai negativă”), înseamnă o energie de legătură mai mare.

De exemplu, energia stării fundamentale $n=1$ a atomului de hidrogen este $-13,6 \text{ eV}$, ceea ce înseamnă că electronul este legat în atom cu o energie de $13,6 \text{ eV}$. Este necesară, astfel, o energie de $13,6 \text{ eV}$ pentru a învinge forța care ține electronul legat și a scoate electronul din atom. Energia stării $n=2$ este $-3,4 \text{ eV}$, iar electronul este mai slab legat în atom (cu o energie de numai $3,4 \text{ eV}$) față de starea fundamentală.

Nivelul cu cea mai joasă energie pe diagrama energetică corespunde stării $n=1$, aceasta având *cea mai mare energie de legătură*. Starea $n=1$ este *starea fundamentală* a atomului, iar nivelul $n=1$ se numește *nivel fundamental*.

Toate celelalte stări, cu $n>1$, se află la valori mai mari ale energiei (pe scala valorilor negative) și se numesc *stări excitate* ale atomului. Nivelurile corespunzătoare sunt *niveluri excitate*.

Nivelurile energetice se apropie din ce în ce mai mult unele de altele, odată cu creșterea numărului cuantic n (datorită dependenței $E_n \propto \frac{1}{n^2}$).

Pentru $n_2 > n_1$, energia $E_{n_2} > E_{n_1}$, iar $|E_{n_2}| < |E_{n_1}|$, adică *energia de legătură scade odată cu creșterea numărului cuantic n* .

La limită, starea atomului devine $n \rightarrow \infty$, iar energia $E_n \rightarrow 0$, ceea ce înseamnă că electronul nu mai este legat în atom și devine *liber*.

Trecerea atomului de pe un nivel energetic pe altul este numită *tranziție*. Tranziția atomului de pe un nivel n_1 pe un nivel $n_2 > n_1$ se numește *excitare*. Prin excitare, atomul trece într-o stare de energie mai ridicată, iar procesul are loc prin absorbție de energie. Tranziția de pe un nivel n_1 pe un nivel $n_2 < n_1$ se numește *dezexcitare*. Prin dezexcitare, atomul trece într-o stare de energie mai coborâtă, iar procesul are loc cu emisie de energie.

Procese de excitare și dezexcitare ale atomilor pot avea loc prin diverse mecanisme, unul dintre cele mai întâlnite fiind emisia și absorbția de fotoni, în care fotonul emis sau absorbit are o energie egală cu diferența de energie dintre stările tranziției respective.

Nivelul fundamental este folosit ca referință pentru definirea energiei de excitare și a energiei de ionizare a atomului.

Astfel, se definește *energia de excitare a nivelului n* , ca fiind energia necesară tranziției de pe nivelul fundamental pe nivelul n

$$E_{\text{excitare}, n} = E_n - E_1 = Z^2 \left(\frac{1}{n^2} - 1 \right) E_H = E_n - E_1 = Z^2 \left(1 - \frac{1}{n^2} \right) E_H \quad (\text{II.22})$$

$$= Z^2 \left(1 - \frac{1}{n^2} \right) \cdot 13,6 \text{ eV}.$$

Energiile de excitare au valori pozitive, fiind cu atât mai mari, cu cât n este mai mare.

La limită, tranziția pe nivelul $n \rightarrow \infty$ duce la scoaterea electronului din atom. Procesul se numește *ionizare*. *Energia de ionizare* este energia necesară scoaterii electronului din atomul în stare fundamentală, adică

$$E_{\text{ionizare}} = E_\infty - E_1 = -Z^2 E_H = Z^2 \cdot 13,6 \text{ eV}. \quad (\text{II.23})$$

Trebuie reținut însă că ionizarea atomului poate avea loc de pe orice nivel energetic n , așa cum arată schematic diagrama din Figura II.4, pe care sunt figurate tranziții care conduc la excitarea, dezexcitarea sau ionizarea atomului. Tranzițiile între niveluri se figurează, prin convenție, prin săgeți verticale.

În această descriere, frecvențele fotonilor emiși sau absorbiți ν_{n_1, n_2} la tranziția între două niveluri $n_1 \rightarrow n_2$ rezultă din conservarea energiei

$$h\nu_{n_1, n_2} = |E_{n_2} - E_{n_1}|. \quad (\text{II.24})$$

Dacă $E_{n_1} > E_{n_2}$ (dezexcitare), are loc emisie de fotoni și rezultă

$$h\nu_{n_1, n_2} = E_{n_1} - E_{n_2} = Z^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) E_H. \quad (\text{II.25})$$

Numărul de undă corespunzător acestei radiații este

$$\tilde{\nu}_{n_1, n_2} = \frac{\nu_{n_1, n_2}}{c} = Z^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \frac{E_H}{hc} = Z^2 \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right) \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c}. \quad (\text{II.26})$$

Pentru atomul de hidrogen, relația se poate scrie sub forma

$$\tilde{\nu}_{n_1, n_2} = R \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right), \quad (\text{II.27})$$

unde

$$R = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c} = 1,097 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1} \quad (\text{II.28})$$

este constanta Rydberg, practic aceeași cu cea dată de relația (II.12), introdusă prima dată empiric în ecuațiile (II.11) și (II.13).

Ecuția (II.27) permite validarea modelului Bohr, prin determinarea seriilor spectrale ale atomului de hidrogen și calcularea constantei Rydberg.

O serie spectrală grupează liniile spectrale emise la dezexcitarea atomului de pe toate nivelurile superioare pe un nivel n dat. În relația (II.27), tipul seriei este dat, așadar, de n_2 (nivelul inferior), iar $n_1 = n_2 + 1, n_2 + 2, n_2 + 3 \dots$ (nivelurile superioare), ceea ce este în acord cu ecuațiile (II.13).

II.2.c. Modelul Bohr-Sommerfeld

Acest model este o generalizare a modelului Bohr, care păstrează descrierea sistemului din modelul Bohr, dar propune orbite eliptice ale electronului în locul celor circulare. În modelul Bohr-Sommerfeld se consideră că electronul se deplasează în câmpul nucleului $V(r) = -\frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r}$, pe o elipsă, nucleul aflându-se într-unul dintre focarele elipsei.

O elipsă este o traiectorie închisă stabilă în câmp de forțe centrale, reprezentând un caz mai general decât traiectoria circulară, deoarece mișcarea are mai multe grade de libertate, conform reprezentării schematice din Figura II.5.

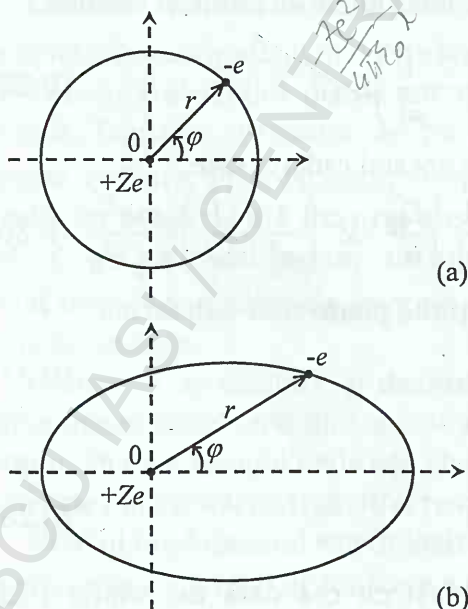


Figura II.5.

Mișcarea electronului pe un cerc (a) și pe o elipsă (b), într-un sistem de coordonate polare plane

Mișcarea electronului este descrisă într-un sistem de coordonate polare plane (r, φ) , cu originea în nucleu. Coordonata radială r descrie distanța la care se află electronul de nucleu, iar coordonata unghiulară φ descrie unghiul format de direcția după care se află electronul, cu o direcție de referință (pe figură este reprezentat și un reper cartezian drept).

Mișcarea pe o traiectorie circulară are un singur grad de libertate, corespunzător coordonatei φ (r este constantă), în timp ce, în cazul unei elipse, variază ambele coordonate r și φ , iar mișcarea are două grade de libertate.

Existența a două grade de libertate duce la introducerea a două condiții de cuantificare și, astfel, la necesitatea introducerii unui al doilea număr cuantic, în afară de n , pentru descrierea sistemului.

- ♦ Mișcarea într-un plan este, în cazul cel mai general, o mișcare cu două grade de libertate. Traectoria circulară reprezintă un caz particular al mișcării în plan, având un singur grad de libertate.
- ♦ Descrierea completă a stărilor unei particule folosește numere cuantice, în număr egal cu numărul gradelor de libertate. Astfel, în cazul general al mișcării în plan sunt necesare două numere cuantice pentru descrierea sistemului, iar în cazul general al mișcării în spațiu, trei numere cuantice.

Asociat celor două grade de libertate, corespunzătoare coordonatelor r și φ , au fost introduse, inițial, numerele cuantice n_r și n_φ , care au fost înlocuite apoi, convenabil, cu n și n_r (unde $n = n_r + n_\varphi$).

n este același număr cuantic ca în modelul Bohr. n ia valorile

$$n = 1, 2, 3, \dots \quad (\text{II.29})$$

și cuantifică energia totală a electronului după relația stabilită de Bohr

$$E_n = -\frac{Z^2}{n^2} \cdot \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} = \frac{Z^2}{n^2} E_H. \quad (\text{II.30})$$

Datorită rolului său în cuantificarea energiei, n a fost numit *număr cuantic principal*.

Numărul cuantic n_φ cuantifică momentul cinetic unghiular al electronului pe orbită

$$|\vec{p}_\varphi| = n_\varphi \hbar, \quad (\text{II.31})$$

fiind numit, din această cauză, *număr cuantic azimutal*.

Valorile numărului cuantic n_φ depind de valorile lui n . Pentru n dat, n_φ poate lua un număr limitat de valori

$$n_\varphi = 1, 2, 3, \dots n \text{ pentru } n \text{ dat.} \quad (\text{II.32})$$

În model se arată, în plus, că semiaxa mare a orbitei eliptice depinde numai de n , pe când semiaxa mică depinde de n și n_φ .

Din această descriere, rezultă că, pentru o aceeași valoare a energiei E_n , sunt posibile mai multe orbite și, desigur, mai multe valori ale momentului cinetic $|\vec{p}_\varphi|$, corespunzător diferitelor valori ale lui n_φ pentru un n dat. Deoarece n_φ ia n valori diferite ($n_\varphi = 1, 2, 3, \dots n$) pentru un n dat, se pot realiza n stări diferite ale sistemului cărora le corespunde aceeași valoare a energiei E_n .

Această situație poartă numele de *degenerare*, iar stările respective se numesc *stări degenerate*. Gradul de degenerare, în sistemul descris, este egal cu n .

- ♦ Stările degenerate ale unui sistem nu pot fi separate experimental, deoarece au aceeași energie E_n . Acestea pot fi separate numai dacă asupra sistemului acționează o perturbare (de exemplu, un câmp magnetic sau electric aplicat din exterior, sau interacțiunea cu alte particule - atomi/molecule). Diferitele stări (n, n_φ) interacționează diferit cu perturbarea, astfel încât energia de interacțiune $\Delta E_{n, n_\varphi}$ este diferită. În acest fel, stările respective se diferențiază în energie - energia lor devine $E_{n, n_\varphi} = E_n + \Delta E_{n, n_\varphi}$. Se spune că se *înlătură degenerarea*.

Modelul descris astfel este cunoscut drept *modelul Bohr-Sommerfeld nerelativist*.

Studiind spectrul atomului de hidrogen cu ajutorul unor aparate spectrale de rezoluție mai ridicată, s-a constatat că liniile spectrale ale acestuia, descrise corect, într-o primă aproximație, prin relațiile (II.13) (deduse pe baza formulei energiei E_n , care este aceeași în modelele Bohr și Bohr-Sommerfeld), sunt, de fapt, constituite, fiecare, dintr-un ansamblu de linii foarte apropiate între ele.

Se spune că liniile spectrale au o *structură fină*. Liniile fiind emise în urma tranzițiilor între niveluri energetice, structura fină a liniilor demonstrează că *nivelurile energetice au o structură fină*.

Pentru a explica structura fină a nivelurilor și a liniilor spectrale, Sommerfeld propune tratarea relativistă a mișcării electronului pe orbită, în așa-numitul *model Bohr-Sommerfeld relativist*. În tratarea relativistă, se adaugă o corecție în expresia energiei, care devine

$$E_{n,n_\phi} = E_n + \Delta E_{n,n_\phi}, \quad (\text{II.33})$$

$$E_{n,n_\phi} = \frac{Z^2}{n^2} E_H + \frac{\alpha^2 Z^4}{n^4} \left(\frac{n}{n_\phi} - \frac{3}{4} \right) E_H, \quad (\text{II.34})$$

unde α este o constantă adimensională, numită *constanta de structură fină*, cu valoarea

$$\alpha \approx \frac{1}{137} \text{ sau } \alpha^2 \approx 10^{-5}. \quad (\text{II.35})$$

În acest fel, rezultă o structură fină a nivelurilor energetice, care arată că un nivel E_n este constituit, de fapt, din n niveluri (corespunzător celor n valori ale lui n_ϕ pentru un n dat), foarte apropiate între ele în energie. La tranziția între două niveluri $n' \rightarrow n''$ nu mai rezultă, astfel, o singură linie spectrală, de frecvență $\nu_{n',n''} = |E_{n'} - E_{n''}|/h$, ci un ansamblu de linii spectrale, corespunzător diferitelor tranziții $(n', n_\phi') \rightarrow (n'', n_\phi'')$, ale căror frecvențe sau lungimi de undă pot fi calculate folosind relația (II.34).

Lungimile de undă astfel determinate nu erau însă în acord cu datele experimentale.

II.2.d. Momentul magnetic orbital al atomului

Electronul se deplasează în atom pe o orbită închisă, circulară sau eliptică, fiind, astfel, caracterizat printr-un moment cinetic orbital

$$|\vec{p}_\phi| = n_\phi \hbar. \quad p_\phi = m_\phi v r = m v r \quad (\text{II.36})$$

Conform reprezentării din Figura II.6, vectorul moment cinetic orbital se scrie

$$\vec{p}_\phi = n_\phi \hbar \hat{n}, \quad \vec{p}_\phi = m_\phi v r \hat{n} \quad (\text{II.37})$$

unde $\hat{n}$ este versorul având direcția normalei la suprafața orbitei, pentru rotația în sens direct trigonometric.

Electronul fiind o particulă încărcată, orbita închisă parcursă de acesta este echivalentă cu o spiră de curent, iar aceasta creează câmp magnetic.

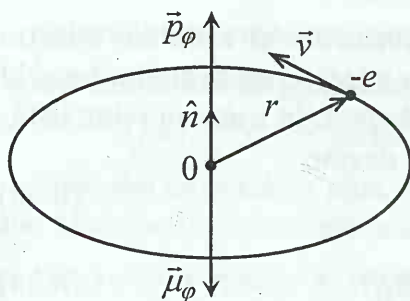


Figura II.6.

Momentul cinetic și momentul magnetic al electronului, în mișcarea orbitală

Orbita electronului este echivalentă atunci cu un dipol magnetic, având momentul magnetic

$$\vec{\mu}_\phi = -IS\hat{n} \quad (\text{II.38})$$

unde I este intensitatea curentului prin spirală și S suprafața spirei.

$\vec{\mu}_\phi$ are sens opus normalei la suprafață, deoarece electronul este încărcat negativ.

Folosind relațiile $I=e/T$, $T=2\pi r/v$, $S=\pi r^2$ (unde T este perioada mișcării, r – raza orbitei și v – viteza pe orbită), se obține

$$\vec{\mu}_\phi = -\frac{evr}{2}\hat{n}. \quad (\text{II.39})$$

Folosind relația momentului cinetic

$$|\vec{p}_\phi| = mvr = n_\phi \hbar, \quad (\text{II.40})$$

rezultă

$$\vec{\mu}_\phi = -n_\phi \frac{eh}{4\pi m} \hat{n}, \quad (\text{II.41})$$

care arată că momentul magnetic al electronului în mișcarea sa pe orbită este cuantificat, fiind multiplu al unui moment magnetic elementar.

Momentul magnetic elementar, numit magneton Bohr, este

$$\mu_B = \frac{eh}{4\pi m} = 9,27 \cdot 10^{-24} \text{ J/T}. \quad (\text{II.42})$$

- ◆ Unitatea de măsură a momentului magnetic, așa cum rezultă din relația de definiție (II.38), este $\text{A} \cdot \text{m}^2$, dar în unități SI aceasta este J/T .

Electronul, în mișcarea sa în atom (mișcare orbitală), este caracterizat, așadar, printr-un moment cinetic orbital și un moment magnetic orbital.

Momentul cinetic și momentul magnetic sunt cuantificate prin același număr cuantic, mărimile lor fiind multipli ai unor momente elementare

(momentul cinetic elementar $\hbar$ și, respectiv, momentul magnetic elementar μ_B), conform relațiilor

$$\begin{aligned} |\vec{p}_\varphi| &= n_\varphi \hbar, \\ |\vec{\mu}_\varphi| &= n_\varphi \mu_B. \end{aligned} \quad (II.43)$$

În descrierea vectorială, cele două momente au aceeași direcție (direcția perpendiculară pe planul orbitei) și sensuri opuse.

II.2.e. Modelul atomic spațial al atomului

Modelul spațial generalizează modelele precedente, descriind mișcarea în spațiu a electronului. Astfel, în model intervin *trei numere cuantice*, corespunzător celor trei grade de libertate ale mișcării.

Sistemul de coordonate în care se descrie mișcarea electronului, potențialul creat de nucleu fiind $V(r) = -\frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r}$, este sistemul de coordonate sferice (r, θ, φ) reprezentat în Figura II.7, unde nucleul se află în origine (pe figură este reprezentat și un reper cartezian drept).

Poziția electronului este definită prin vectorul de poziție $\vec{r}(r, \theta, \varphi)$. Coordonata radială r descrie distanța la care se află electronul față de nucleu, iar cele două coordonate unghiulare, θ și φ , descriu direcția după care se găsește electronul, în raport cu o axă de referință z . θ este unghiul format de direcția după care se găsește electronul cu axa z , iar φ este unghiul format de proiecția direcției după care se găsește electronul, cu o axă de referință din planul perpendicular pe axa z .

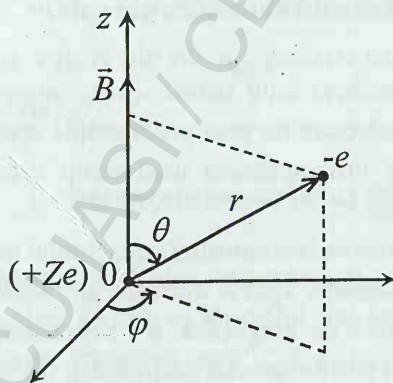


Figura II.7.

Mișcarea electronului în spațiu, în câmpul creat de nucleu, într-un sistem de coordonate sferice

În model se regăsesc cele două numere cuantice n și n_φ din modelul Bohr-Sommerfeld (mișcarea în plan a electronului), cu aceleași valori și în aceleași relații. Acestora li se adaugă un al treilea număr cuantic, notat m .

Cele trei numere cuantice din model și relațiile dintre acestea sunt

$$\begin{aligned} n &= 1, 2, 3 \dots, \\ n_\varphi &= 1, 2, 3 \dots n \text{ pentru } n \text{ dat}, \\ m &= n_\varphi, n_\varphi - 1, \dots - n_\varphi \text{ pentru } n_\varphi \text{ dat}. \end{aligned} \quad (\text{II.44})$$

Rezultă astfel că n_φ ia n valori pentru un n dat, iar m ia $2n_\varphi + 1$ valori pentru un n_φ dat.

n cuantifică energia totală

$$E_n = -\frac{Z^2}{n^2} \cdot \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} = \frac{Z^2}{n^2} E_H. \quad (\text{II.45})$$

n_φ cuantifică momentul cinetic orbital

$$|\vec{p}_\varphi| = n_\varphi \hbar. \quad (\text{II.46})$$

m cuantifică proiecția momentului cinetic orbital după axa z

$$|\vec{p}_{\varphi(z)}| = m \hbar. \quad (\text{II.47})$$

Momentul magnetic orbital și proiecția acestuia după axa z sunt cuantificate, implicit, prin relații similare cu cele care descriu momentul cinetic și proiecția sa

$$\begin{aligned} |\vec{\mu}_\varphi| &= n_\varphi \mu_B, \\ |\vec{\mu}_{\varphi(z)}| &= m \mu_B. \end{aligned} \quad (\text{II.48})$$

m a fost numit *număr cuantic magnetic*, denumire păstrată, după cum se va vedea, și în modelul cuantic, datorită semnificației sale.

- ♦ Axa z nu se alege întâmplător pentru descrierea unui sistem atomic. Aceasta este dată, de obicei, de o direcție privilegiată, selectată fie prin proprietățile sistemului, cum este simetria spațială a acestuia, fie prin aplicarea unui câmp extern sau exercitarea unei constrângeri de un anumit tip.
- ♦ Experimental, a fost pusă în evidență cuantificarea componentei momentului magnetic al electronului după direcția unui câmp magnetic aplicat din exterior. Acest câmp (reprezentat în Figura II.7 prin vectorul inducție magnetică $\vec{B}$) selectează, astfel, direcția axei z , iar din acest motiv, numărul cuantic asociat cuantificării momentelor după direcția z (sau $\vec{B}$) a fost numit *număr cuantic magnetic*.

Cel de al treilea număr cuantic arată că *momentul cinetic orbital este cuantificat nu numai ca mărime, ci și ca direcție*. Acesta poate avea numai anumite direcții în spațiu, bine determinate, astfel încât componenta sa după axa z să aibă mărimea dată de relația (II.47). În Figura II.8 sunt prezentate ca exemplu stările $n_\phi = 3$. Pentru aceste stări $|\vec{p}_\phi| = 3\hbar$, de unde rezultă $m = 3, \dots, -3$ și $|\vec{p}_{\phi(z)}| = 3\hbar, \dots, -3\hbar$.

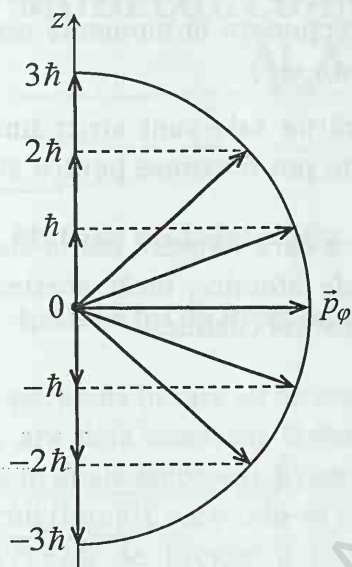


Figura II.8.

Cuantificarea momentului cinetic orbital și a componentei acestuia după axa z , în starea $n_\phi = 3$

Conform modelului spațial, gradul de degenerare al stărilor atomilor hidrogenoizi este mai mare decât rezultă în modelul Bohr-Sommerfeld.

O stare este descrisă prin cele trei numere cuantice n, n_ϕ, m . Există, atunci, $n(2n_\phi + 1)$ stări diferite având aceeași energie E_n , corespunzător celor n valori ale lui n_ϕ pentru un n dat și celor $2n_\phi + 1$ valori ale lui m pentru fiecare n_ϕ .

II.2.f. Deficiențele modelului Bohr

Modelul Bohr marchează o etapă foarte importantă în teoria sistemelor atomice. Modelul stă la baza dezvoltării unor modele atomice riguroase, care au explicat corect și complet structura și proprietățile atomilor.

Modelul Bohr are însă o serie de deficiențe, dintre care cea mai importantă este lipsa de coerență, în sensul că modelul nu este nici consecvent clasic, nici consecvent cuantic. Acest model se bazează pe o teorie clasică, peste care se suprapun, fără nicio fundamentare teoretică, postulate de natură cuantică, astfel încât multe dintre rezultatele modelului nu sunt în concordanță cu datele experimentale.

În model nu se poate explica structura fină a nivelurilor energetice și a liniilor spectrale, iar momentele magnetice ale atomilor, determinate experimental, iau, de multe ori, valori fracționare în momente magnetice elementare, în contradicție cu relația $|\vec{\mu}_\phi| = n_\phi \mu_B$.

În plus, modelul Bohr și generalizările sale sunt strict limitate la atomii cu un electron. Astfel de modele nu pot fi extinse pentru atomii cu mai mulți electroni.

Rezultă, așadar, că modelele atomice care folosesc teoria clasică nu sunt adecvate pentru a descrie sistemele atomice, încât acestea vor fi înlocuite cu modele care au la bază formalismul cuantic:

MODELUL CUANTIC-ONDULATORIU AL ATOMULUI

III.1. Natura ondulatorie a particulelor

III.1.a. Ipoteza lui de Broglie

În perioada în care se încerca elaborarea unui model atomic corect și riguros, era deja cunoscut faptul că radiația are un caracter dual, fiind descrisă în unele fenomene fizice ca o undă, iar în altele, ca un ansamblu de corpusculi (fotoni), vorbindu-se astfel despre dualismul undă-corpusul.

În 1924, de Broglie a încercat să elaboreze o teorie unificată a substanței și a radiației. El a emis o ipoteză conform căreia dualismul undă-corpusul, valabil pentru radiație, adică pentru fotoni – particule cu masa de repaus nulă $m_0 = 0$, este valabil și pentru particule cu $m_0 \neq 0$.

În ipoteza lui de Broglie, orice particulă în mișcare poate fi descrisă ca o undă.

Se consideră, astfel, o particulă liberă ($V=0$), în mișcare, având masa de repaus m_0 , energia E și impulsul $\vec{p}$. Acestei particule i se asociază o undă plană monocromatică, ce se propagă după direcția de mișcare a particulei. Această undă este descrisă printr-o funcție de undă, având forma generală

$$\Psi(\vec{r}, t) = A e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}, \quad (\text{III.1})$$

unde Ψ este funcția de undă, A – amplitudinea undei (constantă), $\vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda} \hat{k}$ – vectorul de undă, $\vec{r}$ – vectorul de poziție, ω – pulsația și t – timpul.

În reprezentarea ondulatorie, particula este, aşadar, o undă, fiind descrisă prin funcţia de undă $\Psi(\vec{r}, t)$.

Considerând valabile relaţiile energiei şi impulsului din cazul fotonului, se poate scrie

$$E = h\nu = \hbar\omega, \quad (\text{III.2})$$

$$\vec{p} = \hbar \vec{k}. \quad (\text{III.3})$$

Aceasta înseamnă că, în reprezentarea corpusculară, particula este caracterizată prin energie E şi impuls $\vec{p}$, iar în reprezentarea ondulatorie, prin pulsaţie ω şi vector de undă $\vec{k}$,

$$(E, \vec{p}) \leftrightarrow (\omega, \vec{k}). \quad (\text{III.4})$$

Relaţia (III.1) se poate scrie, astfel, echivalent, sub forma

$$\Psi(\vec{r}, t) = A e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p} \cdot \vec{r} - Et)}. \quad (\text{III.5})$$

Ecuţia (III.3) arată că impulsul este în mărime

$$p = \frac{h}{\lambda}, \quad (\text{III.6})$$

de unde rezultă

$$\lambda = \frac{h}{p}. \quad (\text{III.7})$$

Relaţia (III.7) este cunoscută ca *ecuaţia lui de Broglie*, iar lungimea de undă asociată particulei prin această ecuaţie se numeşte *lungimea de undă de Broglie a particulei*.

Se demonstrează că viteza de grup v_g a undelor de Broglie este egală cu viteza v a particulei

$$v_g = v. \quad (\text{III.8})$$

Această proprietate susţine sensul fizic al ipotezei lui de Broglie, fiind cunoscut că v_g reprezintă viteza cu care un semnal sau o cantitate de energie pot fi transmise în spaţiu.

III.1.b. Confirmarea experimentală a ipotezei lui de Broglie

Această confirmare poate fi găsită în fenomene fizice specifice undelor, cum sunt difracţia şi interferenţa.

Pentru a pune în evidenţă difracţia undelor, este necesar ca măcar una dintre dimensiunile regiunii spaţiale în care se propagă unda să fie comparabilă (de acelaşi ordin de mărime) cu lungimea de undă.

Pentru o particulă în mișcare nerelativistă, având energia cinetică $T = \frac{mv^2}{2}$ și impulsul $p = mv$, relația dintre acești parametri este

$$T = \frac{p^2}{2m}. \quad (\text{III.9})$$

Folosind ecuația lui de Broglie (III.7), rezultă

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mT}}, \quad (\text{III.10})$$

unde m este masa particulei.

De exemplu, pentru un fascicul de particule încărcate, având sarcina q , accelerate într-o diferență de potențial V , energia cinetică este $T = qV$, iar lungimea de undă de Broglie este dată de

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mqV}}. \quad (\text{III.11})$$

Pentru electroni ($|q| = e$), ecuația devine

$$\lambda = \sqrt{\frac{150}{V}} \text{ [Å]}, \quad (\text{III.12})$$

unde lungimea de undă este exprimată în Ångström (Å).

Astfel, rezultă că lungimea de undă de Broglie a particulelor, în condiții care se pot realiza în experimente de laborator, ia valori foarte mici. De exemplu, pentru un fascicul de electroni accelerați într-o diferență de potențial de 150 V, lungimea de undă de Broglie este egală cu 1 Å.

Din ecuația (III.10), se observă că lungimea de undă de Broglie scade odată cu creșterea masei particulei și a energiei acesteia, astfel încât pentru particule mai grele decât electronul, sau mai rapide, λ este și mai mic. Particulele mai grele au lungimea de undă de Broglie de același ordin de mărime cu cea din exemplu, dacă sunt relativ lente. Astfel, pentru un fascicul de molecule de hidrogen H_2 la temperatura camerei, λ este tot de ordinul 1 Å.

Lungimi de undă atât de mici pot fi puse în evidență folosind rețele de difracție având constanta rețelei de ordinul de mărime al lui λ . Astfel de rețele pot fi întâlnite în cristale, în care distanța dintre planele reticulare (planele cristaline – planele formate de atomi în rețeaua cristalină) este de ordinul Ångströmului.

Experimentele care au confirmat teoria lui de Broglie au studiat difracția fasciculelor de particule, având energie determinată, pe cristale.

Cel mai cunoscut experiment, efectuat de către Davisson și Germer, a urmărit difracția unui fascicul de electroni pe un monocristal de nichel. Figura III.1 prezintă o schemă simplă de realizare a experimentului.

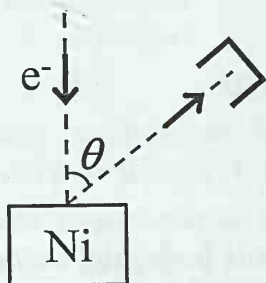


Figura III.1.

Schema de realizare a experimentului de difracție a unui fascicul de electroni pe cristale

Fasciculul de electroni, accelerat într-o diferență de potențial V cunoscută, este direcționat perpendicular pe suprafața cristalului. În urma interacțiunii, electronii sunt împrăștiați, fiind apoi colectați cu ajutorul unui montaj electric adecvat. Tot sistemul se găsește într-o încălț vidată ($10^{-6} - 10^{-5}$ Torr), pentru a evita ciocnirile între electroni și alte particule. În experiment se măsoară curentul electric produs de electronii împrăștiați după diferite unghiuri θ față de direcția fasciculului incident.

Rezultatele experimentului au arătat că fasciculul de electroni este reflectat selectiv, înregistrându-se anumite valori ale unghiului θ pentru care intensitatea curentului datorat electronilor împrăștiați este maximă. Reprezentarea grafică a intensității curentului în funcție de θ , pentru o tensiune de accelerare a electronilor V constantă, arată o succesiune de maxime și minime asemănătoare unei imagini de difracție obișnuite.

Rezultatul poate fi explicat dacă fasciculul de electroni se comportă, în acest fenomen fizic, ca o undă capabilă de difracție și interferență.

Difracția undelor pe un cristal este descrisă de relația lui Bragg

$$2d \sin \varphi = n\lambda, \quad (\text{III.13})$$

unde d este distanța dintre planele cristaline, φ unghiul de incidență față de direcția planelor cristaline, λ lungimea de undă și n ordinul maximului de difracție.

Așa cum rezultă din Figura III.2, pentru un fascicul care cade normal pe suprafața cristalului, unghiul φ din ecuația Bragg și unghiul θ urmărit în experiment sunt legate prin relația $2\varphi + \theta = \pi$, de unde rezultă

$$\varphi = \frac{\pi}{2} - \frac{\theta}{2}. \quad (\text{III.14})$$

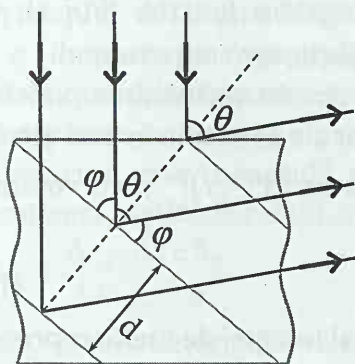


Figura III.2.

Difracția unui fascicul de electroni pe planele unui cristal

Cunoscând valorile unghiului θ corespunzătoare maximelor de difracție (maximul de ordinul I, $n=1$, are întotdeauna o intensitate mai mare, de obicei, măcar cu un factor 10 față de maximele de ordin superior), din ecuația (III.13) se poate calcula lungimea de undă asociată fasciculului de electroni. A fost găsită, în acest fel, aceeași lungime de undă ca cea dată de relația (III.11), ceea ce confirmă ipoteza lui de Broglie.

Rezultate asemănătoare au fost obținute și pentru alte tipuri de particule, ca atomi de heliu He, molecule de hidrogen H_2 sau neutroni, ceea ce a întărit convingerea în universalitatea undelor de Broglie, pentru că, de exemplu, He sau H_2 sunt particule compuse.

Ecuația lui de Broglie, care leagă impulsul particulei de lungimea sa de undă, are un caracter universal.

În afară de importanța lor teoretică, experimente de acest tip au stat la baza stabilirii unor metode de studiu a structurii substanței. Astfel, alături de difracția radiației X, dezvoltată în urma altor experimente, s-au dezvoltat difracția de electroni și difracția de neutroni lenți.

III.1.c. Interpretarea statistică a funcției de undă

Interpretarea statistică a funcției de undă determină *sensul fizic* al acesteia.

Interpretarea a fost formulată de către Born, care a considerat că intensitatea undelor de Broglie, într-un punct din spațiu, este proporțională cu probabilitatea ca particula să se găsească în acel punct.

Dacă funcția de undă a particulei este $\Psi(\vec{r}, t)$, intensitatea undelor de Broglie cărora le este asociată este

$$|\Psi(\vec{r}, t)|^2 = \Psi^*(\vec{r}, t)\Psi(\vec{r}, t), \quad (\text{III.15})$$

unde $\Psi^*(\vec{r}, t)$ este funcția complex conjugată a funcției $\Psi(\vec{r}, t)$, $\vec{r}$ este vectorul de poziție al unui punct dat din spațiu, iar t este timpul.

Se consideră un element de volum $d\tau$, în vecinătatea punctului de vector de poziție $\vec{r}$. Probabilitatea ca particula să se afle în acel element de volum, la momentul t , este proporțională cu $|\Psi(\vec{r}, t)|^2$ și cu volumul $d\tau$, fiind descrisă prin

$$dP(\vec{r}, t) = |\Psi(\vec{r}, t)|^2 d\tau. \quad (\text{III.16})$$

Această relație definește sensul fizic al funcției de undă, reprezentând *probabilitatea ca particula să se afle în elementul de volum $d\tau$, în vecinătatea punctului de vector de poziție $\vec{r}$, la momentul t .*

Mărimea

$$\frac{dP(\vec{r}, t)}{d\tau} = |\Psi(\vec{r}, t)|^2 \quad (\text{III.17})$$

are semnificația unei *densități de probabilitate*.

Funcția de undă Ψ nu permite, așadar, determinarea poziției particulei, ci doar a probabilității cu care particula se găsește într-o anumită regiune dintr-un sistem fizic, la un moment dat.

Ψ nu este o mărime măsurabilă (care poate fi determinată experimental), dar este folosită pentru a calcula mărimile măsurabile asociate unui sistem cuantic și, în primul rând, densitatea de probabilitate.

Această interpretare trebuie completată, pentru a respecta sensul fizic, cu condiția de normare a funcției de undă. Matematic, condiția de normare se scrie

$$\int dP(\vec{r}, t) = \int |\Psi(\vec{r}, t)|^2 d\tau = 1, \quad (\text{III.18})$$

unde integrala se aplică pe tot domeniul de variație al coordonatelor vectorului $\vec{r}$ și exprimă faptul că particula, care se găsește cu probabilitate mai mare sau mică în anumite regiuni spațiale ale unui sistem dat, se găsește, cu siguranță, într-un punct din volumul ocupat de acel sistem fizic.

III.1.d. Relațiile de incertitudine

Interpretarea funcției de undă arată că, în fizica cuantică, noțiunea de *orbită a particulei* își pierde sensul, deoarece nu se poate cunoaște cu precizie traiectoria acesteia. Această particularitate a sistemelor cuantice este descrisă, în modul cel mai general, de *principiul de incertitudine* sau *principiul de nedeterminare*.

Principiul de incertitudine, stabilit de către Heisenberg, arată că există o *limitare fundamentală* a preciziei cu care pot fi măsurate variabilele care descriu starea unui sistem.

O expresie cantitativă a principiului de incertitudine, stabilită pentru un caz concret, este cunoscută ca o *relație de incertitudine* sau *relație de nedeterminare*. Astfel de relații sunt, de exemplu,

$$\begin{aligned}\Delta p_x \cdot \Delta x &\geq h, \\ \Delta E \cdot \Delta t &\geq h,\end{aligned}\tag{III.19}$$

unde Δp_x este nedeterminarea sau imprecizia asupra impulsului particulei (măsurat după direcția x), iar Δx – nedeterminarea sau imprecizia asupra poziției particulei (stabilită prin coordonata x); ΔE este imprecizia asupra energiei particulei (aflată într-o stare cuantică dată), iar Δt – nedeterminarea asupra timpului (timpul de viață al acelei stări).

- ♦ Expresiile relațiilor de incertitudine, cum sunt cele date de ecuațiile (III.19), pot avea în partea dreaptă, în funcție de cazul concret descris, mărimile h , $\frac{h}{2}$, $\hbar$, $\frac{\hbar}{2}$, sau altele, care diferă între ele doar prin constante numerice. Ordinul de mărime este dat, întotdeauna, de constanta Planck, h . De asemenea, semnul din aceste relații poate fi $\geq$, $\approx$, $>$, dar sensul fizic este întotdeauna același, arătând că variabilele dinamice care descriu starea unui sistem nu pot fi măsurate simultan cu precizie oricât de mare.

Rezultă că parametrii utilizați în fizica clasică pentru a descrie sisteme fizice nu pot fi cunoscuți cu precizie, iar atunci nu mai sunt adecvați pentru a descrie sistemele cuantice.

Există, așadar, o *limitare a domeniului în care pot fi utilizate legile fizicii clasice*, această limită fiind stabilită de ordinul de mărime al constantei Planck. Dincolo de această limită, conceptul de *particulă*, utilizat în fizica clasică, nu mai este valabil și trebuie înlocuit cu alte reprezentări. Una dintre acestea este reprezentarea ondulatorie a lui Schrödinger.

Constanta Planck reprezintă, dimensional, un moment cinetic

$$[h] = [\text{moment cinetic}] = \text{J} \cdot \text{s}.\tag{III.20}$$

Rezultă că, dacă într-un sistem fizic dat există variabile dinamice având dimensiunea momentului cinetic, ale căror valori sunt comparabile cu h , atunci sistemul trebuie descris folosind legile fizicii cuantice. În schimb, dacă orice variabilă având dimensiunea momentului cinetic este mult mai mare decât h , sistemul poate fi descris cu precizie satisfăcătoare folosind legile fizicii clasice,

$$\begin{aligned} [\text{moment cinetic}] &\approx h \rightarrow \text{cuantic}, \\ [\text{moment cinetic}] &\gg h \rightarrow \text{clasic}. \end{aligned} \quad (\text{III.21})$$

Legile fizicii cuantice sunt cele mai generale legi ale naturii, iar legile fizicii clasice pot fi considerate cazuri particulare sau cazuri la limită ale legilor fizicii cuantice.

Principiul de incertitudine și expresiile sale cantitative joacă, astfel, un rol hotărâtor în descrierea sistemelor atomice. Sistemele atomice sunt sisteme cuantice, în care noțiunea de orbită a particulei, așa cum era folosită în modelul Bohr, își pierde sensul.

III.1.e. Ecuația Schrödinger

Mecanica lui de Broglie a fost dezvoltată, prin lucrările altor fizicieni, în două direcții. Una dintre acestea corespunde reprezentării ondulatorii a lui Schrödinger (mecanica cuantică ondulatorie), având la bază ipoteza lui de Broglie, conform căreia orice particulă în mișcare poate fi descrisă ca o undă.

Schrödinger înlocuiește ecuațiile clasice de mișcare ale particulelor cu o *ecuație de undă*. Funcțiile de undă de Broglie Ψ ale particulelor satisfac ecuația de undă și pot fi determinate prin rezolvarea acesteia.

Ecuația Schrödinger pentru o particulă poate fi dedusă direct din ecuația de undă clasică. Aceasta este propusă, de altfel, în 1926, de către Schrödinger, sub forma

$$\Delta\psi(\vec{r}) + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V)\psi(\vec{r}) = 0, \quad (\text{III.22})$$

unde $\psi(\vec{r})$ este funcția de undă (independentă de timp) a particulei, $\vec{r}$ vectorul de poziție, m – masa particulei, $V(\vec{r})$ – potențialul în care are loc mișcarea particulei, iar E – energia totală.

Relația (III.22) este *ecuația Schrödinger independentă de timp* sau *ecuația stărilor staționare*, care descrie stările de energie E constantă ale particulei (E este parametru în ecuație).

Pentru a descrie procese în care intervine ca variabilă și timpul t , se lucrează cu funcții de undă $\Psi(\vec{r}, t)$ și se folosește ecuația Schrödinger dependentă de timp.

Relația (III.22) descrie o singură particulă în mișcare, dar poate fi scrisă într-o formă mai generală, convenabilă pentru sisteme atomice complexe, cum sunt sistemele cu mai multe particule.

În mecanica cuantică ondulatorie, fiecărei mărimi fizice F i se asociază un operator liniar hermitic $\hat{F}$ și se postulează că relațiile dintre operatori sunt aceleași cu relațiile dintre mărimile fizice corespunzătoare.

Ecuția generală a mecanicii cuantice ondulatorii are forma

$$\hat{F}\psi = F\psi, \quad (\text{III.23})$$

unde ψ este funcția de undă a particulei sau a sistemului de particule.

Ecuția Schrödinger este ecuația energiei, având forma generală

$$\hat{H}\psi = E\psi, \quad (\text{III.24})$$

unde $\hat{H}$ este operator energie totală (Hamiltonian), iar E energia totală.

Energia totală este suma dintre energia cinetică și energia potențială

$$E = T + V, \quad (\text{III.25})$$

astfel că

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}. \quad (\text{III.26})$$

Operatorul energie cinetică este

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta, \quad (\text{III.27})$$

iar operatorul energie potențială este chiar funcția energie potențială

$$\hat{V} = V(\vec{r}). \quad (\text{III.28})$$

Ecuția Schrödinger pentru o particulă se scrie atunci

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\vec{r})\right)\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}), \quad (\text{III.29})$$

iar ecuația Schrödinger pentru un sistem de N particule are forma

$$\left[\sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m_i}\Delta_i\right) + V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)\right]\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = E\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N), \quad (\text{III.30})$$

unde:

- indicele i se referă la particula i din sistem;
- $V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ este energia potențială a întregului sistem;
- $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ este funcția de undă a sistemului de N particule.

Ecuția Schrödinger este ecuația diferențială a undelor de Broglie ale particulei sau sistemului de particule.

În unele condiții la limită, ecuația Schrödinger poate fi rezolvată numai pentru anumite valori ale energiei E . Aceste valori se numesc *valori proprii*, iar funcțiile de undă găsite ca soluții pentru aceste valori se numesc *funcții proprii*.

Rezolvarea ecuației Schrödinger permite determinarea funcțiilor și valorilor proprii pentru un sistem dat. *Valorile proprii E sunt energiile stărilor staționare, iar funcțiile proprii ψ sunt funcțiile de undă ale sistemului în acele stări.*

Soluțiile ecuației Schrödinger depind de un ansamblu de *numere cuantice, al căror număr este egal cu numărul gradelor de libertate ale sistemului descris.*

În cazul cel mai general, al mișcării în spațiu, soluția ecuației de undă pentru o particulă depinde de trei numere cuantice.

- ◆ Ecuația Schrödinger demonstrează, printr-un formalism riguros și consecvent, cuantificarea energiei stărilor staționare ale unui sistem cuantic.
- ◆ Funcțiile de undă ψ îndeplinesc anumite condiții matematice. Între altele, din soluțiile ecuației Schrödinger se pot construi, prin combinații liniare, noi funcții de undă, care satisfac, de asemenea, ecuația Schrödinger.
- ◆ Funcțiile de undă trebuie să respecte sensul fizic al descrierii, fiind funcții normate.

III.2. Modelul cuantic-ondulatoriu al atomului cu un electron

III.2.a. Funcții și valori proprii ale atomului cu un electron

Problema atomului cu un electron este o problemă de mișcare a unui electron, având masa m și sarcina $-e$, în câmpul creat de un nucleu de sarcină $+Ze$, descris prin potențialul

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r}. \quad (\text{III.31})$$

În model se poate considera că nucleul, care are masa mult mai mare decât a electronului, este fix (Figura III.3).

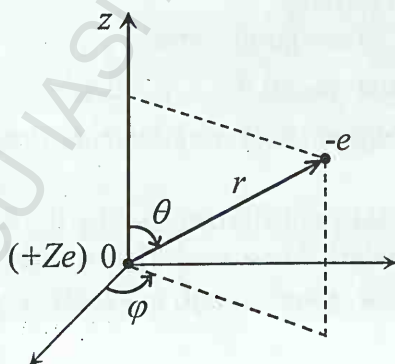


Figura III.3.

Mișcarea unui electron în câmpul unui nucleu, într-un sistem de coordonate sferice

Pentru descrierea atomului se alege un sistem de coordonate sferice (r, θ, φ) , nucleul fiind plasat în origine, conform reprezentării din Figura III.3. Prezentarea acestui sistem de coordonate, în corelație cu simetria câmpului de forțe, a fost făcută în secțiunea II.2 a capitoului precedent, în Figura III.3 fiind reluată reprezentarea grafică din Figura II.7.

Ecuția Schrödinger, care descrie electronul în mișcare în câmpul nucleului, are forma

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r} \right) \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}), \quad (\text{III.32})$$

sau

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r} \right) \psi(r, \theta, \varphi) = E\psi(r, \theta, \varphi), \quad (\text{III.33})$$

unde cele trei coordonate care definesc poziția electronului în raport cu nucleul iau valori în intervalele

$$r \in (0, \infty), \quad \theta \in [0, \pi], \quad \varphi \in [0, 2\pi]. \quad (\text{III.34})$$

Ecuția (III.33) se rezolvă prin separarea variabilelor (datorită dependenței lui V numai de coordonata radială r). Funcția de undă se scrie ca un produs a trei funcții, care depind, fiecare, de o singură coordonată, $R(r)$, $\Theta(\theta)$ și $\Phi(\varphi)$, iar ecuația (III.33) se separă în trei ecuații independente, corespunzător celor trei variabile r , θ și φ .

Cele trei ecuații se rezolvă analitic, obținându-se *soluții exacte*. Funcțiile proprii astfel determinate depind, în acord cu formalismul cuantic, de trei numere cuantice, notate n, l, m_l , corespunzător celor trei grade de libertate ale mișcării electronului.

Funcțiile de undă au forma generală

$$\psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) \cdot \Theta_{l,m_l}(\theta) \cdot \Phi_{m_l}(\varphi). \quad (\text{III.35})$$

Această expresie se poate scrie, din considerente matematice, în corelație cu simetria câmpului de forțe, sub forma

$$\psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) \cdot S_{l,m_l}(\theta, \varphi), \quad (\text{III.36})$$

unde $R_{n,l}(r)$ este partea radială a funcției de undă, sau *funcția de undă radială*, care descrie dependența de coordonata radială r , iar $S_{l,m_l}(\theta, \varphi)$ este partea unghiulară a funcției de undă, sau *funcția de undă unghiulară*, care descrie dependența de coordonatele unghiulare θ și φ ,

$$S_{l,m_l}(\theta, \varphi) = \Theta_{l,m_l}(\theta) \cdot \Phi_{m_l}(\varphi). \quad (\text{III.37})$$

Valorile celor trei numere cuantice și relațiile dintre acestea rezultă din condițiile matematice impuse soluțiilor ecuației Schrödinger, fiind

$$\begin{aligned} n &= 1, 2, 3, \dots, \\ l &= 0, 1, \dots, n-1 \text{ pentru } n \text{ dat}, \\ m_l &= l, l-1, \dots, -l \text{ pentru } l \text{ dat}. \end{aligned} \quad (\text{III.38})$$

Astfel, l ia n valori pentru un n dat, iar m_l ia $2l+1$ valori pentru un l dat.

Valorile proprii, găsite prin rezolvarea ecuației, sunt descrise de relația

$$E_n = -\frac{Z^2}{n^2} \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2}. \quad (\text{III.39})$$

Stările staționare ale atomului cu un electron sunt descrise, în formalismul cuantic ondulatoriu, prin funcțiile proprii ψ_{n,l,m_l} și valorile proprii E_n .

Se regăsește, așadar, formula energiei din modelul Bohr (precum și toate modelele generalizate dezvoltate pe baza modelului Bohr), printr-un formalism riguros. În consecință, toate relațiile în care intervine energia, precum și prezentarea diagramei energetice și a tranzițiilor între niveluri pentru atomul cu un electron, de la modelul Bohr (descrise în Capitolul II), sunt valabile și în modelul cuantic-ondulatoriu.

În particular, o expresie utilă pentru exprimarea energiei este

$$E_n = \frac{Z^2}{n^2} E_H, \quad (\text{III.40})$$

unde $E_H = -13,6 \text{ eV}$ este energia atomului de hidrogen în stare fundamentală.

Gradul de degenerare al stărilor atomului cu un electron, care descrie numărul stărilor având funcții de undă diferite, dar aceeași energie E_n , poate fi calculat pe baza relațiilor (III.38), acesta fiind

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2. \quad (\text{III.41})$$

Datorită rolului său în cuantificarea energiei, n este numit, frecvent, *număr cuantic principal*.

Al doilea număr cuantic, l , cuantifică *momentul cinetic orbital* al electronului (momentul cinetic al electronului aflat în mișcare în câmpul nucleului), fiind întâlnit, adesea, sub denumirea de *număr cuantic orbital*.

Relația de cuantificare a momentului cinetic orbital în modelul cuantic ondulatoriu, *valabilă în orice câmp de forțe cu simetrie sferică*, este

$$|\vec{L}| = \sqrt{l(l+1)} \hbar. \quad (\text{III.42})$$

Al treilea număr cuantic, m_l , se numește *număr cuantic magnetic orbital* și cuantifică *proiecția* sau *componenta momentului cinetic orbital după axa z* a sistemului, conform relației

$$|\vec{L}_z| = m_l \hbar. \quad (\text{III.43})$$

- ◆ Simbolurile $|\vec{L}|$ și $|\vec{L}_z|$ se referă la mărimile momentelor cinetice și sunt folosite aici pentru claritatea notațiilor. Atunci când nu sunt marcate suplimentar, simbolurile se referă la numere cuantice, de exemplu, l .

Convenția generală de notație, în mecanica cuantică, folosește același simbol pentru momentul cinetic și numărul cuantic asociat, pentru momentul cinetic fiind introdus un caracter cu linie mai groasă, de exemplu, ca în relația $L = \sqrt{l(l+1)} \hbar$. Această notație poate fi, uneori, mai greu de urmărit.

- ◆ Termenul „magnetic”, folosit pentru denumirea numărului cuantic m_l , a fost explicat în Capitolul II, fiind legat de faptul că direcția axei z este selectată frecvent prin aplicarea unui câmp magnetic extern. Se folosește notația m_l , în locul notației simple m , deoarece pentru caracterizarea stărilor electronului se folosesc, așa cum se va prezenta în Capitolul IV, și alte numere cuantice magnetice.

Valorile numerelor cuantice n și l sunt folosite pentru a nota stările electronului în atom, sub forma

$$n[l] \quad (\text{III.44})$$

unde primul simbol este un număr dat de valoarea numărului cuantic n , iar al doilea este o literă din alfabetul latin asociată valorii lui l , conform Tabelului III.1.

Tabel III.1 Notații spectroscopice ale stărilor electronului în atom, în funcție de valorile numărului cuantic l

	l	0	1	2	3	...
Atom	Notație	s	p	d	f	...

În modelul cuantic-ondulatoriu, noțiunea de *orbită* a electronului în atom, utilizată în modelul Bohr, își pierde sensul. Se păstrează însă, convențional, noțiunea de *mișcare orbitală*, în sensul de mișcare a particulei în spațiu.

Electronul în mișcare în atom este descris prin intermediul funcțiilor de undă ψ_{n,l,m_l} , găsite ca soluții ale ecuației Schrödinger, și al densităților de probabilitate asociate, care vor fi descrise în secțiunea următoare. ψ_{n,l,m_l} se numesc *funcții de undă orbitale* și descriu *starea cuantică orbitală* a electronului, sau *starea spațială* a acestuia, care este desemnată simplu, în limbajul curent, drept **orbital**.

În acest context, denumirea de *număr cuantic orbital*, asociată, de multe ori, doar numărului cuantic l , limitează mult descrierea.

Toate cele trei numere cuantice n, l, m_l sunt, de fapt, numere cuantice orbitale, deoarece definesc starea orbitală sau spațială a atomului.

III.2.b. Distribuția radială și unghiulară a densității de probabilitate a atomului cu un electron

Conform relației (III.16), care definește sensul fizic al funcției de undă, probabilitatea de a găsi electronul, aflat într-o stare cuantică n, l, m_l , într-un element de volum $d\tau$, în vecinătatea punctului de coordonate (r, θ, φ) , este

$$\begin{aligned} dP_{n,l,m_l}(r, \theta, \varphi) &= |\psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \varphi)|^2 d\tau = \\ &= |R_{n,l}(r) \cdot S_{l,m_l}(\theta, \varphi)|^2 d\tau. \end{aligned} \quad (\text{III.45})$$

Expresia elementului de volum în coordonate sferice este

$$d\tau = r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi = r^2 dr d\Omega, \quad (\text{III.46})$$

unde $d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi$ este elementul de unghi solid după direcția definită de unghiurile θ și φ .

La gruparea termenilor, rezultă

$$dP_{n,l,m_l}(r, \theta, \varphi) = (R_{n,l}^2(r) r^2 dr) \cdot (|S_{l,m_l}(\theta, \varphi)|^2 d\Omega). \quad (\text{III.47})$$

Dacă această relație se integrează după coordonatele unghiulare $\theta \in [0, \pi]$ și $\varphi \in [0, 2\pi]$, adică pentru unghiul solid total 4π , se obține *distribuția radială a probabilității*

$$dP_{n,l}(r) = R_{n,l}^2(r) r^2 dr, \quad (\text{III.48})$$

care descrie probabilitatea cu care electronul se află într-o pătură sferică, în jurul nucleului, cuprinsă între r , $r + dr$.

Funcția

$$\frac{dP_{n,l}(r)}{dr} = R_{n,l}^2(r) r^2 \quad (\text{III.49})$$

reprezintă densitatea de probabilitate radială (probabilitatea cu care electronul se află într-o pătură sferică de grosime egală cu unitatea, la o distanță r de nucleu).

Reprezentarea grafică a densității de probabilitate dată de relația (III.49), în funcție de variabila r , oferă o imagine a probabilității cu care se găsește electronul la diferite distanțe față de nucleu, pentru diferitele stări cuantice desemnate prin numerele cuantice n, l .

Figura III.4 prezintă ca exemplu densitatea de probabilitate radială pentru primele șase stări cuantice ale atomului de hidrogen, în funcție de coordonata radială în unități a_0 (raza primei orbite Bohr).

Astfel, în starea fundamentală $n=1, l=0$ (orbitalul $1s$), distribuția are un singur maxim, rezultând că electronul se găsește, cel mai probabil, la o distanță față de nucleu egală cu raza primei orbite Bohr a_0 . Densitatea de probabilitate se anulează în origine, ceea ce are sens fizic, deoarece electronul nu se poate găsi în nucleu. După punctul de maxim, densitatea de probabilitate scade rapid cu distanța față de nucleu, dar nu devine zero decât pentru $r \rightarrow \infty$.

Pentru starea $n=2, l=0$ (orbitalul $2s$), distribuția are două maxime, dar intensitatea celui de al doilea maxim, situat la distanța $5,2a_0$, este mult mai mare decât a primului maxim, situat la $0,8a_0$, arătând că electronul se găsește, cu cea mai mare probabilitate, în vecinătatea poziției celui de al doilea maxim.

Cele două maxime sunt separate de o suprafață nodală, pentru care probabilitatea este nulă.

- ♦ Se vorbește despre suprafață nodală, nu de puncte nodale, deoarece densitatea de probabilitate radială este definită prin integrarea, în relația (III.47), după toate valorile unghiurilor θ și φ , ceea ce corespunde unghiului solid total 4π . Suprafețele nodale sunt suprafețe sferice.

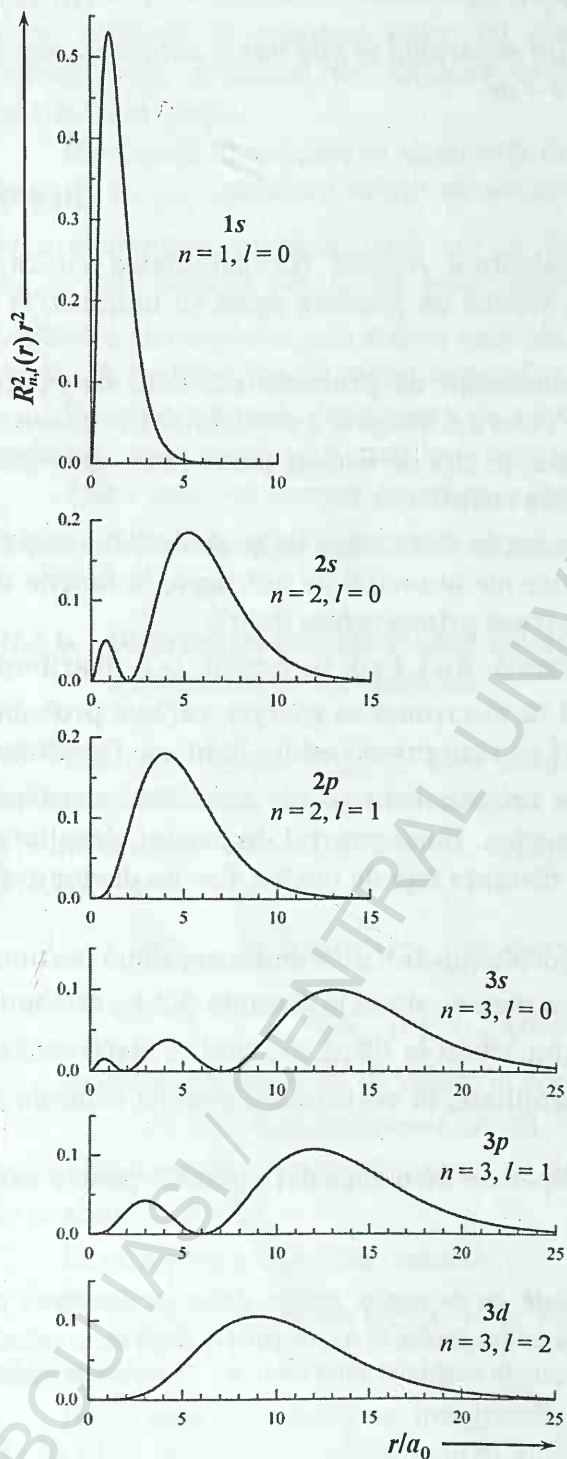


Figura III.4.

Densitatea de probabilitate radială a stărilor $1s$, $2s$, $2p$, $3s$, $3p$ și $3d$ ale atomului de hidrogen, în funcție de r/a_0

Pentru starea $n=2, l=1$ (orbitalul $2p$), distribuția are un singur maxim, dar situat la altă distanță față de nucleu decât în distribuțiile precedente.

Distribuția radială a stărilor cuantice corespunzătoare lui $n=3$ (orbitalii $3s$, $3p$ și $3d$) se interpretează în mod asemănător.

În general, odată cu creșterea numărului cuantic n , maximele cele mai intense se deplasează către distanțe mai mari ale electronului față de nucleu.

Așa cum arată și exemplele din Figura III.4, pentru orice stare n, l există o regiune spațială destul de bine delimitată (un anumit interval $r, r + \Delta r$), în care probabilitatea de prezență a electronului este mult mai mare decât în celelalte regiuni. Ținând seama de modul în care se face calculul funcției $\frac{dP_{n,l}(r)}{dr}$, un interval $r, r + \Delta r$ definește, de fapt, o pătură sferică de grosime Δr (regiunea cuprinsă între două sfere concentrice, de raze r și $r + \Delta r$).

Datorită acestei particularități de distribuție, se introduce noțiunea de *pătură* a atomului. O pătură depinde de starea cuantică n, l , dar se demonstrează că este determinată, în principal, de numărul cuantic n , cu o dependență mult mai redusă de numărul cuantic l . Se vorbește, astfel, despre *pătura „n” a atomului*.

Dacă relația (III.47) se integrează după coordonata radială $r \in (0, \infty)$, adică pentru toate distanțele posibile ale electronului față de nucleu, se obține *distribuția unghiulară a probabilității*

$$dP_{l,m_l}(\theta, \varphi) = |S_{l,m_l}(\theta, \varphi)|^2 d\Omega, \quad (III.50)$$

care descrie *probabilitatea cu care electronul se află în elementul de unghi solid $d\Omega$, după direcția definită de unghiurile θ și φ (la orice distanță față de nucleu)*.

Funcția

$$\frac{dP_{l,m_l}(\theta, \varphi)}{d\Omega} = |S_{l,m_l}(\theta, \varphi)|^2 \quad (III.51)$$

reprezintă *densitatea de probabilitate unghiulară* (probabilitatea cu care electronul se află în unitatea de unghi solid, după direcția definită de unghiurile θ și φ).

Datorită formei funcției $\Phi_{m_l}(\varphi)$ din partea unghiulară a funcției de undă, dată de relația (III.37), se poate arăta că

$$|\Phi_{m_l}|^2 = \Phi_{m_l}^* \Phi_{m_l} = \text{constant}. \quad (\text{III.52})$$

De aici, rezultă că densitatea de probabilitate unghiulară nu depinde de unghiul φ , ci numai de unghiul θ , adică

$$\frac{dP_{l,m_l}(\theta, \varphi)}{d\Omega} = \frac{dP_{l,m_l}(\theta)}{d\Omega}. \quad (\text{III.53})$$

Factorul care determină mărimea densității de probabilitate este

$$\frac{dP_{l,m_l}(\theta, \varphi)}{d\Omega} \propto |\Theta_{l,m_l}(\theta)|^2. \quad (\text{III.54})$$

Acesta este un rezultat important, care demonstrează că *distribuția de probabilitate unghiulară are simetrie de rotație în raport cu axa z* .

Distribuția unghiulară depinde numai de unghiul față de axa z , fiind aceeași în orice plan care conține axa z .

Pentru a ilustra explicit particularitățile de simetrie ale densității de probabilitate unghiulară a diferitelor stări l, m_l , este convenabil să se folosească o diagramă polară. Figura III.5 descrie principiul după care se construiește o astfel de diagramă.

Originea diagramei se află în punctul $r=0$ (nucleul), iar unghiul θ se măsoară în raport cu axa z . În convenția de reprezentare polară, pe razele vectoare trasate din origine sub unghiurile θ corespunzătoare, se delimitează segmente proporționale cu valoarea factorului $|\Theta_{l,m_l}(\theta)|^2$, iar extremitățile tuturor segmentelor se unesc printr-o curbă continuă.

Pentru a avea apoi o reprezentare în spațiu, trebuie imaginată rotația completă (cu unghiul 2π) a diagramei polare în jurul axei z .

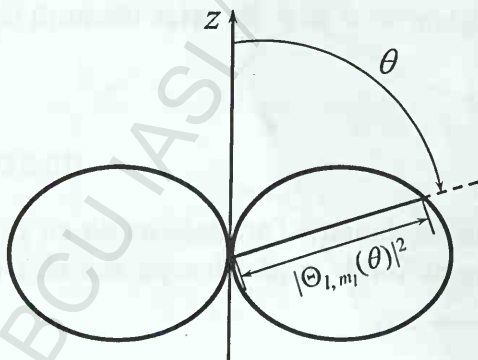


Figura III.5.

Diagrama polară pentru reprezentarea dependenței unghiulare a densității de probabilitate

Figura III.6 conține exemple ale unor astfel de reprezentări.

Pentru orbitalii s ($l=0, m_l=0$),

$$|\Theta_{0,0}(\theta)|^2 = \text{constant}, \quad (\text{III.55})$$

astfel încât densitatea de probabilitate are simetrie sferică, fiind aceeași pentru orice direcție din spațiu.

În schimb, pentru orbitalii p ($l=1, m_l=0, \pm 1$),

$$|\Theta_{1,0}(\theta)|^2 \propto \cos^2\theta, \quad |\Theta_{1,\pm 1}(\theta)|^2 \propto \sin^2\theta, \quad (\text{III.56})$$

iar distribuțiile unghiulare arată că există o direcție determinată în spațiu, pentru care densitatea de probabilitate are valoare maximă.

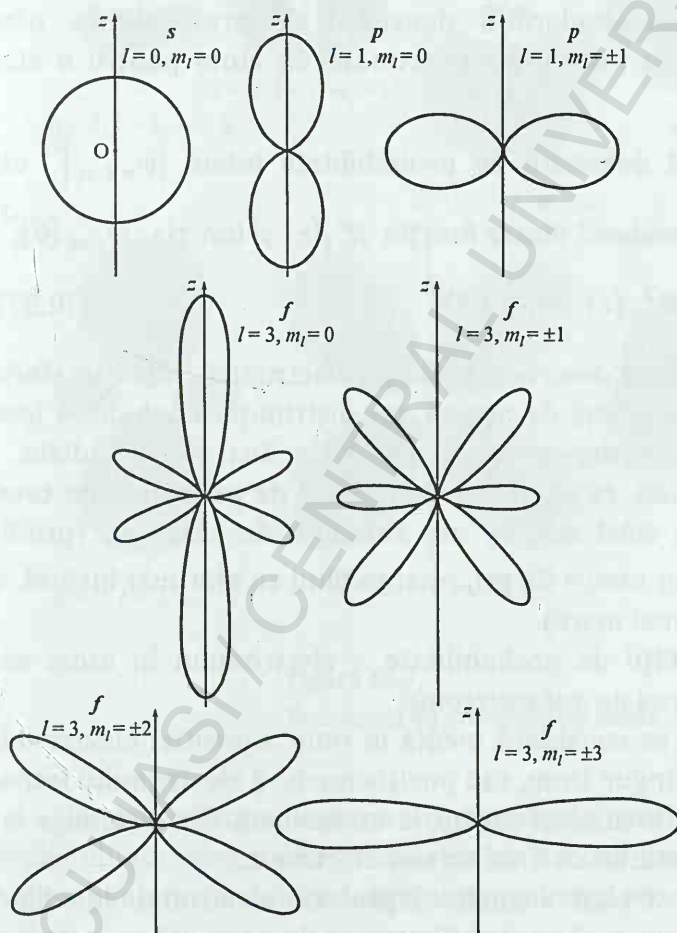


Figura III.6.

Distribuția unghiulară a orbitalilor s , p și f

Astfel de diagrame pot fi trasate pentru orice orbitali, fiind valabile, așa cum se va prezenta în Capitolul V, și pentru atomii cu mai mulți electroni. Pentru sensul fizic al problemei, însă, interesează numai diagramele orbitalilor din atomii cunoscuți, cuprinși în tabelul periodic al elementelor, adică orbitalii s , p , d și f .

De exemplu, distribuția orbitalilor f ($l=3, m_l=0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$) este mai complicată (Figura III.6), însă indică faptul că există direcții determinate în spațiu, pentru care densitatea de probabilitate este semnificativă. Planul în care extinderea distribuției este maximă se deplasează de la axa z , pentru $m_l=0$, la planul perpendicular pe z , pentru $m_l=\pm 3$.

Suprapunerea celor două reprezentări, care descriu distribuția radială și distribuția unghiulară a densității de probabilitate, oferă imaginea de ansamblu a prezenței electronului în atom pentru o stare orbitală n, l, m_l .

Profilul spațial al densității de probabilitate totale $|\psi_{n,l,m_l}|^2$ este determinat, astfel, de produsul dintre funcția $R_{n,l}^2(r)$ și funcția $|\Theta_{l,m_l}(\theta)|^2$,

$$|\psi_{n,l,m_l}|^2 \propto R_{n,l}^2(r) \cdot |\Theta_{l,m_l}(\theta)|^2. \quad (\text{III.57})$$

Probabilitatea radială descrie distribuția electronică în pături sferice situate la diferite distanțe față de nucleu, iar distribuția unghiulară joacă un rol de factor modulator, dependent de direcție, al distribuției radiale.

Figura III.7 prezintă, ca exemplu, densitatea de probabilitate totală pentru primele câteva stări n, l, m_l ale atomului de hidrogen (profilul spațial este sugerat prin tonuri de gri, nuanța fiind cu atât mai închisă, cu cât probabilitatea este mai mare).

Distribuția densității de probabilitate a electronului în atom este întâlnită și sub denumirea de *nor electronic*.

Într-adevăr, dacă se consideră media în timp a poziției electronului față de nucleu într-un singur atom, sau poziția medie a electronului într-un număr mare de atomi din aceeași specie, la un moment dat, se ajunge la o imagine care poate fi descrisă ca fiind un nor electronic.

Acest termen ilustrează sugestiv faptul că electronul se află în continuă mișcare în atom și că probabilitatea sa de prezență nu este nulă pentru niciun punct din interiorul atomului, cu excepția unor regiuni foarte restrânse, specifice fiecărei stări.

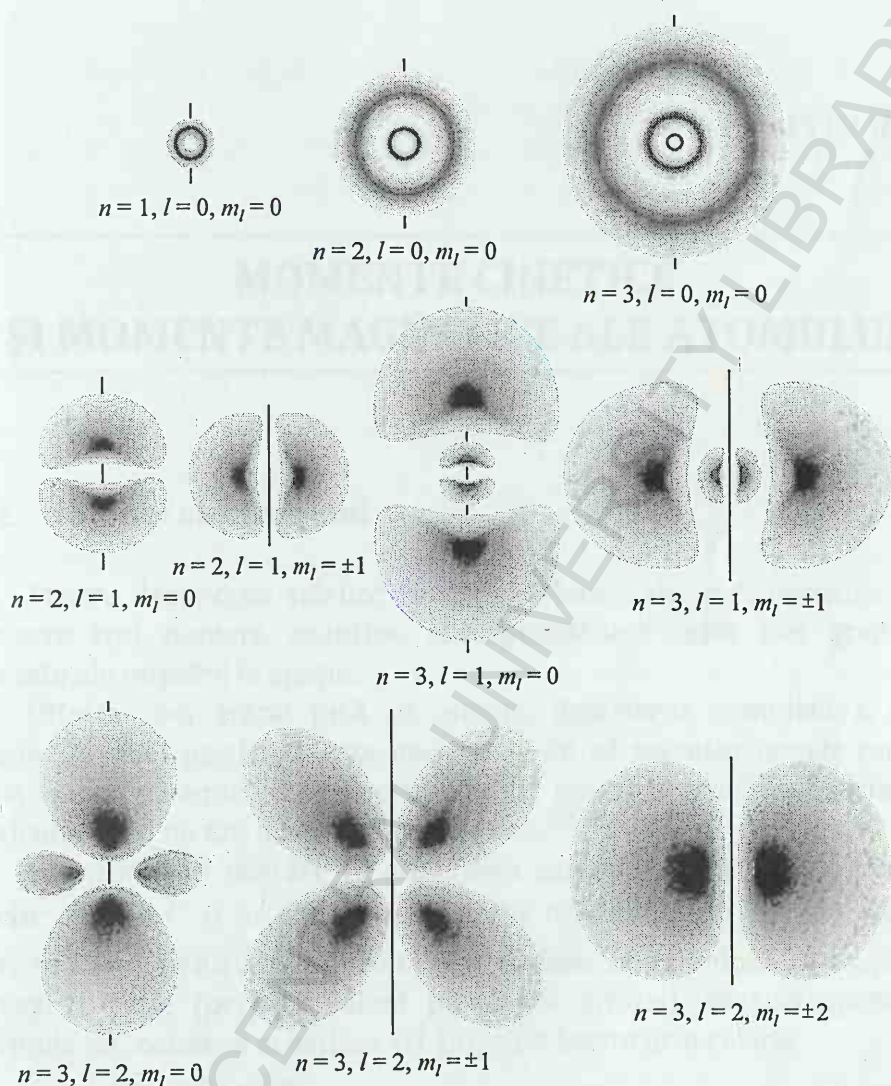


Figura III.7.

Densitatea de probabilitate totală pentru atomul de hidrogen

Desigur, fiecare stare are o distribuție caracteristică a densității de probabilitate, electronul găsindu-se cu probabilitate mai mare, sau chiar mult mai mare, în anumite regiuni din volumul atomului, față de altele.

MOMENTE CINETICE ȘI MOMENTE MAGNETICE ALE ATOMULUI

IV.1. Spinul electronului

Pentru descrierea stărilor cuantice orbitale ale unei particule sunt necesare trei numere cuantice, corespunzătoare celor trei grade de libertate ale mișcării în spațiu.

Ulterior s-a arătat însă că, pentru descrierea completă a stării cuantice a unei particule, este necesar și un *al patrulea număr cuantic*. Acest număr cuantic este asociat unui al patrulea grad de libertate al particulei, care nu are nicio analogie clasică.

Electronul în mișcare în atom este caracterizat printr-un moment cinetic orbital $\vec{l}$ și un moment magnetic orbital $\vec{\mu}_l$. În modelul atomic Bohr se arată, pentru cazul orbitelor circulare, că cele două momente au aceeași direcție (perpendiculară pe planul orbitei), sensuri opuse, iar mărimile lor, conform ecuațiilor (II.43), sunt legate prin relația

$$\frac{|\vec{\mu}_l|}{|\vec{l}|} = \frac{\mu_B}{\hbar} = \frac{e}{2m}, \quad (\text{IV.1})$$

unde e și m sunt sarcina și masa electronului.

Această relație se scrie

$$\frac{|\vec{\mu}_l|}{|\vec{l}|} = g_l \frac{e}{2m}, \quad (\text{IV.2})$$

unde g_l se numește *factor giromagnetic orbital* și are valoarea

$$g_l = 1. \quad (\text{IV.3})$$

S-a demonstrat apoi că relația (IV.1) este valabilă indiferent de forma traiectoriei, ceea ce sugerează că ar putea fi valabilă indiferent de teoria utilizată. Într-adevăr, calculul momentului magnetic orbital în teoria cuantică conduce la același rezultat.

Știind că mărimea momentului cinetic orbital, în descrierea cuantică, pentru câmpuri de forțe cu simetrie sferică, este

$$|\vec{l}| = \sqrt{l(l+1)} \hbar, \quad (IV.4)$$

rezultă că mărimea momentului magnetic orbital este

$$|\vec{\mu}_l| = g_l \sqrt{l(l+1)} \mu_B. \quad (IV.5)$$

Componentele după axa z ale celor două momente se găsesc tot în relația (IV.1). Cunoscând că proiecția momentului cinetic orbital după axa z are mărimea

$$|\vec{l}_z| = m_l \hbar, \quad (IV.6)$$

atunci componenta după axa z a momentului magnetic orbital este

$$|\vec{\mu}_{l(z)}| = g_l m_l \mu_B. \quad (IV.7)$$

Astfel, $|\vec{\mu}_{l(z)}|$ poate lua $2l+1$ valori pentru o stare orbitală dată, conform celor $2l+1$ valori ale lui m_l pentru un l dat.

Ar rezulta, astfel, dacă $\vec{\mu}_l$ ar fi singurul moment magnetic al electronului, că un fascicul de atomi, supus acțiunii unui câmp magnetic neuniform, se separă în $2l+1$ fascicule, corespunzător celor $2l+1$ valori ale lui $\vec{\mu}_{l(z)}$.

- ◆ Câmpul magnetic $\vec{B}$ selectează direcția axei z . Deviația fascicului, sub acțiunea câmpului magnetic aplicat, depinde de energia de interacțiune a atomilor cu câmpul, iar aceasta depinde de mărimea componentei momentului magnetic după direcția lui $\vec{B}$, adică de $\vec{\mu}_{l(z)}$.

Acest rezultat nu a fost însă confirmat experimental. Cel mai cunoscut experiment în acest sens este cel efectuat de către Stern și Gerlach, în care s-au urmărit efectele unui câmp magnetic neuniform asupra unui fascicul de atomi de argint. Schema de realizare a experimentului este prezentată în Figura IV.1.

Fasciculul de vapori de argint, obținut prin evaporarea argintului într-un cuptor, formează depuneri pe un ecran, plasat la o anumită distanță în calea fascicului.

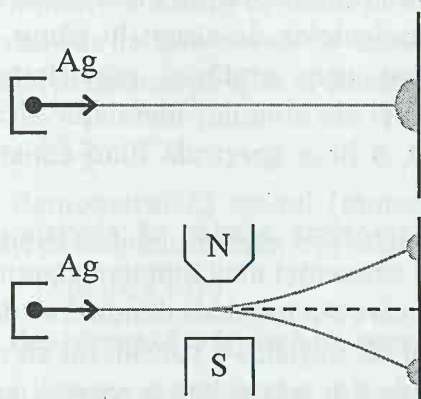


Figura IV.1.
Schema experimentului
Stern și Gerlach

În absența câmpului magnetic, fasciculul se propagă liniar, după axul dispozitivului, și formează o singură depunere în centrul ecranului. La aplicarea unui câmp magnetic neuniform, pe ecran se observă două depuneri identice, plasate la distanță egală, de o parte și de alta a centrului ecranului, ceea ce demonstrează că fasciculul se separă în două fascicule, care deviază simetric.

Acest rezultat nu se poate interpreta pe seama interacțiunii momentului magnetic orbital $\vec{\mu}_l$ cu $\vec{B}$, deoarece pe ecran ar trebui să se observe, atunci, $2l+1$ depuneri, adică un număr impar. Rezultatul nu se poate datora nici momentului magnetic al nucleului, deoarece acesta este, din cauza diferenței de masă, cu trei-patru ordine de mărime mai mic decât cel al electronului ($|\vec{\mu}| \propto \frac{e\hbar}{2M}$, M fiind masa nucleului), iar deviația produsă ar fi prea mică pentru a fi pusă în evidență experimental.

Rezultatul poate fi interpretat numai dacă se admite că electronul posedă și un alt moment magnetic, în afară de momentul orbital, a cărui componentă, după direcția axei z , are două valori. Această interpretare conduce la introducerea unui nou număr cuantic, având valoarea $\frac{1}{2}$, deoarece rezultă, astfel, $2 \cdot \frac{1}{2} + 1 = 2$ valori ale componentei momentului după axa z .

Acesta este primul număr cuantic cu valoare fracționară introdus în fizică. Până în acel moment, erau fundamentate și acceptate numai numere cuantice cu valori întregi.

Necesitatea introducerii acestui număr cuantic a fost confirmată și de alte experimente de deviație a fasciculelor de atomi în câmp magnetic, precum și de date spectroscopice, care arată că majoritatea liniilor spectrale ale atomilor hidrogenoizi și ale atomilor metalelor alcaline sunt dubleți (liniile au o structură fină, o linie spectrală fiind constituită din două linii foarte apropiate).

Datele experimentale au demonstrat așadar că electronul are un moment magnetic intrinsec, datorat existenței unui moment cinetic intrinsec sau *moment cinetic propriu*, pentru care s-a introdus denumirea de *spin*.

Denumirea provine din faptul că, inițial, s-a considerat că momentul cinetic propriu al electronului poate fi o consecință a rotației acestuia în jurul axei proprii, iar în limba engleză "to spin" înseamnă „a roti”. Ulterior s-a constatat că această explicație nu este valabilă și, de altfel, toate încercările de a crea modele care să permită o analogie clasică a spinului electronului nu au condus la niciun rezultat satisfăcător.

Singura concluzie corectă este că *electronul are un grad de libertate intern, iar acest grad de libertate, precum și momentul cinetic corespunzător (spinul) sunt de natură cuantică*.

Mai târziu s-a demonstrat că orice particulă are moment cinetic propriu. Fundamentarea teoretică a spinului electronului a fost făcută în teoria lui Dirac, însă pentru alte particule nu există o teorie completă. Astfel, este corect să se considere că *spinul este o proprietate intrinsecă a unei particule, la fel cum sunt masa și sarcina electrică, valorile sale fiind determinate pe cale experimentală*.

- ◆ Teoria lui Dirac are la bază o ecuație de undă relativistă. În tratarea relativistă a mișcării electronului în atom, timpul este cea de a patra dimensiune, iar când Dirac a modificat ecuația Schrödinger, luând în considerare efectele relativiste, a descoperit că în ecuațiile sale era necesar un al patrulea număr cuantic.

Istoric, necesitatea introducerii celui de al patrulea număr cuantic nu a apărut din tratarea teoretică a problemei, ci din interpretarea unor date experimentale.

- ◆ O particulă este definită prin proprietățile sale intrinseci, care, în descrierea cuantică, sunt masa, sarcina electrică și spinul.

Rezultă că o particulă are *patru grade de libertate*, acestea fiind trei grade de libertate ale mișcării spațiale și un grad de libertate corespunzător spinului. Descrierea completă a stărilor cuantice ale particulei se face printr-un ansamblu de *patru numere cuantice*, *trei numere cuantice orbitale* (sau spațiale) și un număr cuantic de spin, notat s .

Cele trei numere cuantice orbitale descriu *starea orbitală* a particulei, iar numărul cuantic de spin s descrie *starea de spin* a acesteia.

Numărul cuantic de spin al electronului este

$$s = \frac{1}{2}. \quad (\text{IV.8})$$

S-a demonstrat că spinul (momentul cinetic propriu) are aceleași proprietăți ca momentul cinetic orbital, relația sa de cuantificare fiind

$$|\vec{s}| = \sqrt{s(s+1)}\hbar, \quad (\text{IV.9})$$

unde $|\vec{s}|$ desemnează mărimea momentului cinetic de spin.

Componenta sau proiecția spinului după axa z este atunci

$$|\vec{s}_z| = m_s \hbar, \quad (\text{IV.10})$$

unde m_s se numește *număr cuantic magnetic de spin* și poate lua, conform relației cunoscute, valorile

$$m_s = s, s-1, \dots, -s \text{ pentru } s \text{ dat}, \quad (\text{IV.11})$$

adică $2s+1$ valori.

Pentru electron,

$$s = \frac{1}{2} \Rightarrow m_s = \pm \frac{1}{2} \text{ (două valori)}. \quad (\text{IV.12})$$

Aceasta înseamnă că proiecția spinului după axa z are două valori

$$|\vec{s}_z| = \pm \frac{1}{2}\hbar. \quad (\text{IV.13})$$

Corespunzător, momentul magnetic de spin este descris prin relația

$$|\vec{\mu}_s| = g_s \sqrt{s(s+1)}\mu_B, \quad (\text{IV.14})$$

iar componenta sa după axa z , prin

$$|\vec{\mu}_{s(z)}| = g_s m_s \mu_B, \quad (\text{IV.15})$$

unde g_s se numește *factor giromagnetic de spin* și are valoarea

$$g_s = 2. \quad (\text{IV.16})$$

Se observă de aici că

$$g_s = 2g_l. \quad (\text{IV.17})$$

Valoarea lui g_s a fost determinată experimental, fenomenul prin care $g_s \neq g_l$ fiind cunoscut drept *anomalia giromagnetică a spinului*. Această relație nu este fundamentată teoretic.

IV.2. Modelul vectorial al atomului

IV.2.a. Modelul vectorial al atomului cu un electron

Existența celor două momente cinetice ale electronului, $\vec{l}$ și $\vec{s}$, conduce la un cuplaj al acestora, așa-numită *interacțiune spin-orbită*, care poate fi reprezentat sugestiv prin compunerea celor două momente în *modelul vectorial al atomului*.

Modelul vectorial nu este un model riguros, deoarece combină rezultate ale modelului cuantic cu elemente de fizică clasică. Modelul permite însă descrierea corectă a unor proprietăți ale atomilor și este valabil și pentru atomii cu mai mulți electroni, fiind unanim acceptat datorită utilității sale.

În modelul vectorial se permite operarea cu vectorii cuantici ai momentelor electronului, la fel ca în cazul compunerii vectorilor clasici, cu condiția să se țină seama de cuantificarea mărimilor acestor vectori și a mărimilor componentelor acestora după axa z .

Compunerea vectorială a momentelor cinetice și magnetice ale electronului este reprezentată schematic în Figura IV.2.

Momentele cinetice și magnetice, orbitale și de spin, ale electronului și proiecțiile acestora după axa z sunt descrise prin relațiile

$$\begin{aligned} |\vec{l}| &= \sqrt{l(l+1)} \hbar, & |\vec{l}_z| &= m_l \hbar, \\ |\vec{\mu}_l| &= g_l \sqrt{l(l+1)} \mu_B, & |\vec{\mu}_{l(z)}| &= g_l m_l \mu_B, \\ |\vec{s}| &= \sqrt{s(s+1)} \hbar, & |\vec{s}_z| &= m_s \hbar, \\ |\vec{\mu}_s| &= g_s \sqrt{s(s+1)} \mu_B, & |\vec{\mu}_{s(z)}| &= g_s m_s \mu_B. \end{aligned} \quad (IV.18)$$

Compunerea momentului cinetic orbital $\vec{l}$ și a momentului cinetic de spin $\vec{s}$, ilustrată în Figura IV.2(a), determină un *moment cinetic rezultat*

$$\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}. \quad (IV.19)$$

Conform relației de cuantificare valabilă într-un câmp de forțe centrale, mărimea momentului cinetic rezultat este

$$|\vec{j}| = \sqrt{j(j+1)} \hbar, \quad (IV.20)$$

unde j este un nou număr cuantic, numit, de obicei, *număr cuantic intern*, asociat momentului rezultat al electronului.

Componenta momentului cinetic rezultat după axa z este

$$|\vec{j}_z| = m_j \hbar, \quad (IV.21)$$

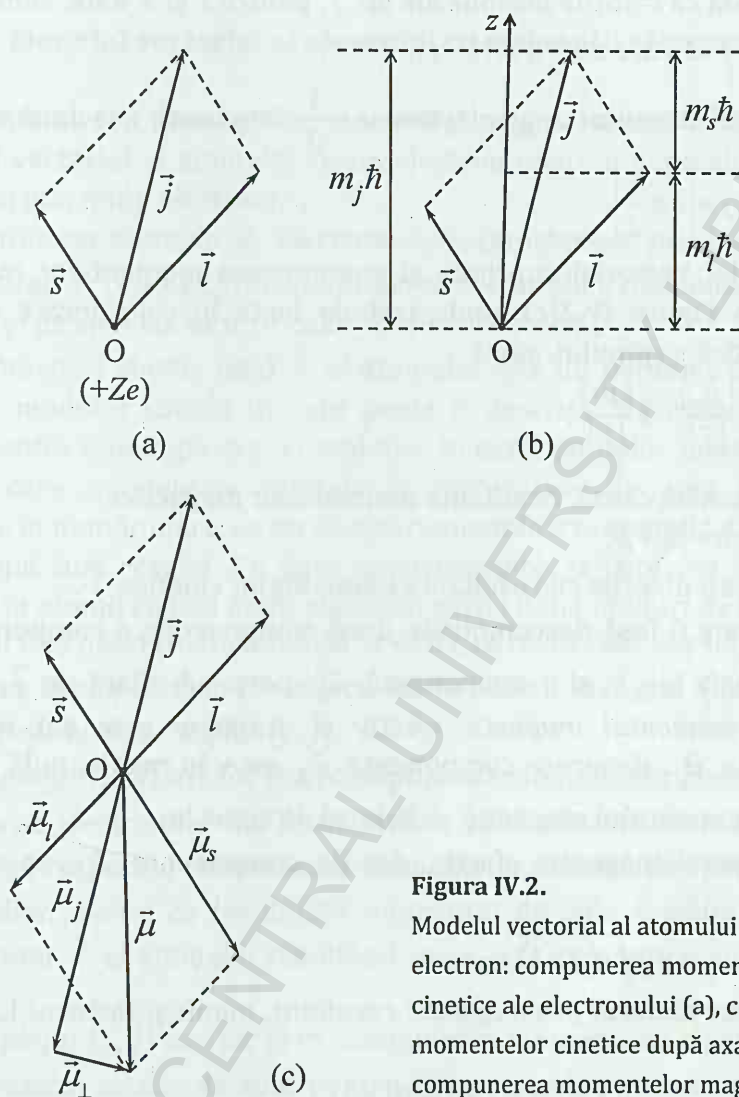


Figura IV.2.

Modelul vectorial al atomului cu un electron: compunerea momentelor cinetice ale electronului (a), compunerea momentelor cinetice după axa z (b) și compunerea momentelor magnetice (c)

unde m_j este numit *număr cuantic magnetic intern* și ia valorile

$$m_j = j, j-1, \dots, -j \text{ pentru } j \text{ dat}, \quad (\text{IV.22})$$

adică $2j+1$ valori pentru j dat.

Valorile numărului cuantic j depind de perechea de numere cuantice l și s ale momentelor orbital și de spin. Acestea se pot deduce folosind, conform reprezentării din Figura IV.2(b), relația de compunere vectorială a proiecțiilor momentelor după axa z ,

$$\vec{j}_z = \vec{l}_z + \vec{s}_z. \quad (\text{IV.23})$$

Se arată că valorile posibile ale lui j , pentru l și s date, sunt

$$j = l + s, l + s - 1, \dots |l - s|. \quad (\text{IV.24})$$

În cazul atomului cu un electron $s = \frac{1}{2}$, iar atunci j ia două valori

$$j = \left| l \pm \frac{1}{2} \right|. \quad (\text{IV.25})$$

Modelul vectorial cuprinde și compunerea momentelor magnetice, ilustrată în Figura IV.2(c), unde trebuie luată în considerare anomalia giromagnetică a spinului, adică

$$\frac{|\vec{\mu}_s|}{|\vec{s}|} = 2 \frac{|\vec{\mu}_l|}{|\vec{l}|}. \quad (\text{IV.26})$$

Din această cauză, rezultanta momentelor magnetice

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_l + \vec{\mu}_s \quad (\text{IV.27})$$

nu are aceeași direcție cu rezultanta momentelor cinetice $\vec{j}$.

$\vec{\mu}$ poate fi însă descompus în două componente, o componentă $\vec{\mu}_j$, având direcția lui $\vec{j}$, și o componentă $\vec{\mu}_\perp$, perpendiculară pe $\vec{j}$. Se arată atunci că *momentul magnetic efectiv* al atomului este dat numai de componenta $\vec{\mu}_j$, deoarece componenta $\vec{\mu}_\perp$ este, în medie, nulă (datorită precesiei momentului magnetic $\vec{\mu}$ în jurul direcției lui $\vec{j}$).

Momentul magnetic efectiv, dat de componenta $\vec{\mu}_j$, se scrie sub forma generală

$$\vec{\mu}_j = g_j \sqrt{j(j+1)} \mu_B, \quad (\text{IV.28})$$

unde g_j este *factorul giromagnetic rezultat*, numit și factorul Landé, dat de relația

$$g_j = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)}. \quad (\text{IV.29})$$

În modelul vectorial, atomul cu un electron este descris, așadar, prin momentele rezultante $\vec{j}$ și $\vec{\mu}_j$ ale unicului electron din atom.

Tot acest raționament, deși are insuficiențe evidente, conduce la rezultate care se verifică în mod surprinzător de precis. Modelul vectorial are o importanță de principiu considerabilă, în primul rând pentru spectroscopie. Modelul este folosit pentru a descrie spectrele atomilor și moleculelor, precum și momentele magnetice ale acestora. În plus, modelul vectorial poate fi generalizat, cu rezultate la fel de precise, pentru atomii cu mai mulți electroni.

IV.2.b. Modelul vectorial al atomului cu mai mulți electroni

Compunerea momentelor cinetice și magnetice ale electronului din modelul vectorial al atomului cu un electron poate fi generalizată pentru atomii cu mai mulți electroni.

Astfel, un atom cu Z electroni este caracterizat printr-un moment cinetic total $\vec{J}$, rezultat prin compunerea vectorială a momentelor cinetice orbitale și de spin ale tuturor celor Z electroni ai săi.

Momentul cinetic total $\vec{J}$ al atomului este un parametru foarte util, datorită modului simplu în care poate fi descrisă mărimea sa și cea a componente sale după axa z , mai ales în cazul atomilor multielectronici, pentru care momentele orbitale și momentele de spin individuale, prezente în număr mare, au un comportament foarte complicat.

După cum rezultă din date spectroscopice, la cuplarea momentelor cinetice în atomii cu mai mulți electroni există două moduri de compunere: în atomii mai ușori (masa atomică $A \leq 40$), se realizează așa-numitul *cuplaj* (L, S) sau cuplaj Russell-Saunders, iar în atomii mai grei (masa atomică $A > 40$), așa-numitul *cuplaj* (j, j).

Cuplajul (L, S) are loc prin compunerea momentelor cinetice orbitale ale tuturor electronilor din atom, având ca rezultantă momentul orbital total $\vec{L}$, și, respectiv, compunerea momentelor cinetice de spin ale tuturor electronilor, având ca rezultantă momentul de spin total $\vec{S}$, momentul cinetic total $\vec{J}$ al atomului rezultând, apoi, prin compunerea momentelor $\vec{L}$ și $\vec{S}$.

Cuplajul (j, j) are loc prin compunerea momentului cinetic orbital și a momentului cinetic de spin pentru fiecare electron, caracterizat, astfel, printr-un moment cinetic total $\vec{j}$, momentul cinetic total $\vec{J}$ al atomului rezultând, apoi, prin compunerea momentelor individuale $\vec{j}$ ale tuturor electronilor din atom.

Fiind vorba despre o compunere vectorială, momentul rezultant, atât în primul tip de cuplaj, cât și în cel de al doilea, depinde de mărimea vectorilor care se compun și de orientările lor reciproce.

- ♦ Notățiile momentelor cinetice și ale numerelor cuantice, pentru atomul cu mai mulți electroni, sunt notații cu majusculă, din alfabetul latin, corespunzător notațiilor cu literă mică utilizate pentru atomul cu un electron

$$\bar{l} \rightarrow \bar{L}, \quad l \rightarrow L,$$

$$\bar{s} \rightarrow \bar{S}, \quad s \rightarrow S,$$

$$\bar{j} \rightarrow \bar{J}, \quad j \rightarrow J.$$

Cele mai generale notații sunt, de altfel, cele cu majusculă, deoarece sunt valabile indiferent de tipul atomului.

Un electron i dintr-un atom cu Z electroni are un moment cinetic orbital $\bar{l}_i$, descris prin

$$|\bar{l}_i| = \sqrt{l_i(l_i + 1)} \hbar, \quad (IV.30)$$

unde numărul cuantic l_i este dat de starea orbitală a electronului.

Momentul cinetic de spin $\bar{s}_i$ este, desigur, același pentru orice electron din atom,

$$|\bar{s}_i| = |\bar{s}| = \sqrt{s(s + 1)} \hbar, \quad (IV.31)$$

În cuplajul (L, S) , momentul cinetic orbital rezultat este rezultatul compunerii momentelor orbitale $\bar{l}_i$ ale celor Z electroni din atom

$$\bar{L} = \sum_{i=1}^Z \bar{l}_i, \quad (IV.32)$$

fiind descris prin relația valabilă într-un câmp cu simetrie sferică

$$|\bar{L}| = \sqrt{L(L + 1)} \hbar, \quad (IV.33)$$

unde L este numărul cuantic orbital rezultat sau total al atomului.

Valorile lui L depind de valorile numerelor cuantice l_i ale celor Z electroni din atom.

De exemplu, în cazul unui atom cu doi electroni, având numerele cuantice l_1 și l_2 , se poate demonstra că valorile posibile sunt

$$L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1 \dots |l_1 - l_2|. \quad (IV.34)$$

Pentru mai mulți electroni, se repetă algoritmul din relația (IV.34), adăugând, succesiv, câte un electron.

Componenta momentului cinetic orbital rezultat după axa z este descrisă prin

$$|\bar{L}_z| = m_L \hbar, \quad (IV.35)$$

unde numărul cuantic magnetic orbital m_L ia, conform regulii generale, valorile

$$m_L = L, L - 1, \dots, -L \text{ pentru } L \text{ dat}, \quad (IV.36)$$

adică $2L + 1$ valori.

Momentul cinetic de spin rezultat $\vec{S}$ se obține asemănător, prin sumarea momentelor de spin individuale

$$\vec{S} = \sum_{i=1}^Z \vec{s}_i, \quad (\text{IV.37})$$

dar trebuie ținut seama, conform relației (IV.31), că momentele de spin ale electronilor au aceeași mărime. Acestea pot diferi numai prin proiecția după axa z , care este $\pm \frac{1}{2}\hbar$.

Momentul cinetic de spin total este descris prin relația

$$|\vec{S}| = \sqrt{S(S+1)}\hbar, \quad (\text{IV.38})$$

unde S este numărul cuantic de spin rezultat sau total al atomului.

Valorile numărului cuantic de spin S depind de numărul electronilor din atom.

Numărul cuantic S poate fi calculat în diferite moduri, dar se poate aplica și regula folosită pentru calcularea lui L , adăugând succesiv câte un electron. De exemplu, pentru un atom cu doi electroni, $S=1, 0$, iar pentru un atom cu trei electroni, $S = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}$.

Componenta momentului cinetic de spin rezultat după axa z este descrisă prin

$$|\vec{S}_z| = m_S \hbar, \quad (\text{IV.39})$$

unde numărul cuantic magnetic de spin m_S ia, conform regulii generale, valorile

$$m_S = S, S-1, \dots, -S \text{ pentru } S \text{ dat}, \quad (\text{IV.40})$$

adică $2S+1$ valori.

Momentul cinetic total $\vec{J}$ al atomului se obține prin compunerea celor două momente rezultante

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}. \quad (\text{IV.41})$$

Momentul cinetic total $\vec{J}$ și proiecția sa $\vec{J}_z$ respectă condițiile de cuantificare cunoscute

$$|\vec{J}| = \sqrt{J(J+1)}\hbar, \quad (\text{IV.42})$$

$$|\vec{J}_z| = m_J \hbar, \quad (\text{IV.43})$$

unde J este numărul cuantic rezultat sau total, iar m_J – numărul cuantic magnetic total, unde

$$m_J = J, J-1, \dots, -J \text{ pentru } J \text{ dat } (2J+1 \text{ valori}). \quad (\text{IV.44})$$

Valorile numărului cuantic J depind de perechea de valori (L, S) și sunt date de

$$J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|. \quad (\text{IV.45})$$

Compunerea momentelor magnetice se efectuează asemănător, atomul fiind caracterizat printr-un moment magnetic orbital total

$$\vec{\mu}_L = \sum_{i=1}^Z \vec{\mu}_{L_i} \quad (\text{IV.46})$$

și un moment magnetic de spin total

$$\vec{\mu}_S = \sum_{i=1}^Z \vec{\mu}_{S_i}, \quad (\text{IV.47})$$

care, prin compunere, determină momentul magnetic total $\vec{\mu}_J$ al atomului.

Acesta se scrie sub forma

$$|\vec{\mu}_J| = g_J \sqrt{J(J+1)} \mu_B, \quad (\text{IV.48})$$

unde g_J este factorul giromagnetic rezultat sau total (factorul Landé)

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}. \quad (\text{IV.49})$$

Cuplajul (j, j) se descrie formal prin relația

$$\vec{J} = \sum_{i=1}^Z \vec{J}_i, \quad (\text{IV.50})$$

unde

$$\vec{J}_i = \vec{L}_i + \vec{S}_i \quad (\text{IV.51})$$

este momentul cinetic total al electronului i , iar sumarea în relația (IV.50) se face pentru toți cei Z electroni din atom.

Regulile de cuantificare ale momentelor cinetice, ale componentelor acestora după axa z , precum și relațiile care definesc numerele cuantice corespunzătoare momentelor cinetice, sunt de tipul cunoscut. În particular, momentul cinetic total și momentul magnetic total al atomului sunt descrise de aceleași relații (IV.42) și, respectiv, (IV.48).

Astfel, starea atomului, în modelul vectorial, este descrisă, în ambele tipuri de cuplaj, prin J , $\vec{J}$, $\vec{\mu}_J$.

- ♦ Se arată că pentru păturile complete ale atomilor cu mai mulți electroni, al căror model va fi prezentat în Capitolul V, are loc compensarea reciprocă a tuturor momentelor cinetice individuale, ceea ce înseamnă $J=0$. Astfel, la stabilirea momentului cinetic total și, atunci, a stărilor electronice ale atomului, contribuie numai electronii din afara păturilor complete.

Valorile numerelor cuantice L , S și J sunt folosite pentru a nota stările atomilor cu mai mulți electroni. Convenția de notație este descrisă prin simbolul

$$n^{\chi}[L]_J, \quad (IV.52)$$

unde primul simbol este un număr dat de valoarea numărului cuantic n , iar al doilea este o literă cu majusculă din alfabetul latin, asociată valorii lui L , conform Tabelului IV.1 (în corespondență cu notațiile pentru stările electronului).

Simbolul $[L]$ este însoțit de valoarea numărului cuantic J și de *multiplicitatea de spin*, definită prin

$$\chi=2S+1. \quad (IV.53)$$

Multiplicitatea de spin desemnează numărul stărilor de spin ale atomului, corespunzător celor $2S+1$ valori ale lui m_S pentru S dat.

Notația (IV.52) este generală și este folosită pentru atomi cu orice număr de electroni, fiind valabilă și pentru atomul cu un electron.

Tabel IV.1 Notatii spectroscopice ale stărilor electronice ale atomului cu mai mulți electroni, în funcție de valorile numărului cuantic L , în corespondență cu notațiile stărilor electronului

Electron	l	0	1	2	3	...
	Notație	s	p	d	f	...
Atom	L	0	1	2	3	...
	Notație	S	P	D	F	...

IV.2.c. Structura fină a nivelurilor energetice și a liniilor spectrale ale atomilor

În modelul cuantic, care are la bază ecuația Schrödinger, energia nivelurilor atomului hidrogenoid este dată de

$$E_n = -\frac{Z^2}{n^2} \cdot \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} = \frac{Z^2}{n^2} E_H = -\frac{Z^2}{n^2} \cdot 13,6 \text{ eV}, \quad (\text{IV.54})$$

ceea ce arată că energia depinde numai de numărul cuantic n .

Rezultă că la tranziția între două niveluri energetice $n_1 \rightarrow n_2$ se emite sau se absoarbe un foton având frecvența

$$\nu_{n_1, n_2} = \frac{|E_{n_2} - E_{n_1}|}{h}, \quad (\text{IV.55})$$

ceea ce corespunde unei linii spectrale.

Experimental, se constată, însă, atunci când se folosesc aparate spectrale cu rezoluție suficient de ridicată, așa cum era cunoscut și de la modelul Bohr, că liniile spectrale prezintă o așa-numită *structură fină*. O linie spectrală este, de fapt, un ansamblu de linii cu frecvențe foarte apropiate, pentru care se folosește și termenul de *multiplet*.

Structura fină sau structura de multiplet a liniilor spectrale demonstrează că nivelurile energetice au o structură fină. Un nivel n este constituit dintr-un ansamblu de niveluri foarte apropiate în energie, ceea ce înseamnă că în ecuația (IV.54) trebuie introdus un termen de corecție ΔE , care depinde și de alte numere cuantice în afară de n .

În teoria cuantică se arată că structura fină a nivelurilor energetice se datorează interacțiunii spin-orbită și variației relativiste a masei electronului cu viteza de mișcare în atom. Interacțiunea spin-orbită este, de fapt, interacțiunea dintre momentul magnetic propriu și câmpul magnetic datorat mișcării orbitale a electronului în atom.

Singura teorie riguroasă care ia în seamă aceste efecte este teoria lui Dirac, a cărui ecuație de undă relativistă ia în considerare și spinul electronului. O tratare mai simplă poate fi făcută, însă, folosind ecuația Schrödinger și calculând separat corecții ale energiei asociate celor două tipuri de efecte, care, prin sumare, dau termenul de corecție al energiei ΔE în ecuația (IV.54).

Corecțiile corespunzătoare celor două efecte, spin-orbită și relativist, au același ordin de mărime, $\frac{\Delta E}{E} \sim 10^{-4}$, numai pentru atomul de hidrogen.

Pentru alți atomi, corecția relativistă rămâne de acest ordin de mărime, în timp ce corecția datorată interacțiunii spin-orbită crește foarte accentuat odată cu creșterea numărului atomic Z , încât, de multe ori, este singura luată în considerare.

Cele două moduri de calcul conduc la același rezultat pentru corecția ΔE , energia atomului hidrogenoid fiind dată de relația

$$E_{n,j} = \frac{Z^2}{n^2} \left[1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{n} \left(\frac{1}{j+1/2} - \frac{3}{4n} \right) \right] E_H, \quad (\text{IV.56})$$

unde α este o constantă adimensională, numită *constanta de structură fină*, având expresia

$$\alpha = \frac{e^2}{2\varepsilon_0 hc} \quad (\text{IV.57})$$

și valoarea

$$\alpha \approx \frac{1}{137} \text{ sau } \alpha^2 \approx 10^{-5}, \quad (\text{IV.58})$$

așa cum se cunoștea de la modelul Bohr-Sommerfeld.

Prin ecuația (IV.56) se introduce, așadar, o corecție $\Delta E_{n,j}$ în expresia energiei (IV.54). Energia depinde de două numere cuantice, având forma generală

$$E_{n,j} = E_n + \Delta E_{n,j}, \quad (\text{IV.59})$$

unde $\Delta E_{n,j} \ll E_n$.

Pentru un număr cuantic n , există, atunci, un ansamblu de niveluri de energii foarte apropiate de E_n , numărul acestor niveluri fiind dat de numărul valorilor lui j pentru acel n . Aceste niveluri determină structura fină a unui nivel n dat, iar structura fină a nivelurilor energetice determină structura fină a liniilor spectrale.

Toate nivelurile energetice ale atomului, cu excepția nivelului fundamental, au structură fină. Se spune că nivelul fundamental este nivel *singlet*, iar nivelurile excitate au structură de *multiplet*.

Structura fină a nivelurilor energetice și a liniilor spectrale este cunoscută sub numele de *despicare naturală* a nivelurilor și liniilor.

IV.3. Atomul în câmp magnetic și electric

IV.3.a. Atomul în câmp magnetic. Efectul Zeeman

Atunci când o sursă de radiație care emite un spectru de linii este plasată în câmp magnetic suficient de intens, are loc o despicare sau o multiplicare a liniilor spectrale. Acest efect a fost descoperit, în 1895, de către Zeeman, fiind cunoscut sub numele de *efect Zeeman*.

Observarea liniilor spectrale se poate face după o direcție paralelă sau perpendiculară în raport cu direcția câmpului magnetic, iar numărul liniilor observate și polarizarea acestora depind de modul de observare. Din această cauză s-a vorbit inițial despre efect Zeeman longitudinal și efect Zeeman transversal.

Prima explicație a acestui efect a fost propusă de către Lorentz, pe baza electrodinamicii clasice. În interpretarea acestuia, o linie spectrală având frecvența ν_0 se despică, în câmp magnetic, în două linii, având frecvențele

$$\nu_{1,2} = \nu_0 \pm \Delta\nu_L, \quad (\text{IV.60})$$

unde

$$\Delta\nu_L = \frac{\mu_B \cdot B}{h} = \frac{eB}{4\pi m}, \quad (\text{IV.61})$$

în care μ_B este magnetonul Bohr și B – inducția câmpului magnetic aplicat.

Formula lui Lorentz nu este însă în concordanță cu datele experimentale.

Efectul Zeeman poate fi explicat corect cu ajutorul teoriei cuantice. Despicarea liniilor spectrale în câmp magnetic este consecința despicării nivelurilor energetice și se datorează *interacțiunii dintre momentul magnetic al atomului și câmpul magnetic extern*.

Energia de interacțiune dintre un moment magnetic $\vec{\mu}$ și un câmp magnetic de inducție $\vec{B}$ este

$$E_B = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -|\vec{\mu}| \cdot B \cdot \cos(\vec{\mu}, \vec{B}) = -|\vec{\mu}_z| \cdot B, \quad (\text{IV.62})$$

unde

$$|\vec{\mu}_z| = |\vec{\mu}| \cos(\vec{\mu}, \vec{B}) \quad (\text{IV.63})$$

este componenta momentului magnetic după direcția câmpului aplicat, care determină, în acest mod, axa z în sistem.

Astfel, atomul aflat într-o stare cuantică dată, având o energie inițială E și un moment magnetic $\vec{\mu}$, la aplicarea câmpului magnetic extern are o energie

$$E' = E + E_B. \quad (\text{IV.64})$$

Interacțiunea cu câmpul magnetic duce, așadar, la modificarea energiei atomului. Energia de interacțiune depinde de starea cuantică a atomului și de intensitatea câmpului aplicat, conducând la desplicarea nivelurilor energetice ale atomului.

Se disting două cazuri de interacțiune: interacțiunea cu un câmp slab și, respectiv, cu un câmp intens.

Câmpul magnetic aplicat se consideră slab dacă energia de interacțiune cu câmpul este mult mai mică decât energia de interacțiune spin-orbită, astfel încât desplicarea Zeeman a nivelurilor energetice să fie mult mai mică decât desplicarea naturală a acestora. Câmpul magnetic se consideră intens dacă interacțiunea cu câmpul este mult mai puternică decât interacțiunea spin-orbită, astfel încât desplicarea Zeeman este mult mai mare decât desplicarea naturală.

Pentru descriere poate fi considerat, fără a restrânge generalitatea, atomul cu un electron.

Un *câmp magnetic slab* nu distruge cuplajul dintre momentul orbital și momentul de spin al electronului, astfel încât atomul are un moment magnetic rezultat

$$|\vec{\mu}_j| = g_j \sqrt{j(j+1)} \mu_B, \quad (\text{IV.65})$$

iar starea atomului este descrisă prin intermediul numărului cuantic j .

Câmpul magnetic interacționează cu momentul magnetic $\vec{\mu}_j$, energia de interacțiune fiind

$$E_B = -\vec{\mu}_j \cdot \vec{B} = -|\vec{\mu}_j| \cdot B \cdot \cos(\vec{\mu}_j, \vec{B}) = -|\vec{\mu}_{j(z)}| \cdot B. \quad (\text{IV.66})$$

Componenta momentului magnetic al atomului după axa z este cuantificată, conform relației

$$|\vec{\mu}_{j(z)}| = g_j m_j \mu_B, \quad (\text{IV.67})$$

unde $m_j = j, j-1, \dots, -j$ pentru j dat ($2j+1$ valori).

Energia de interacțiune cu câmpul devine atunci

$$E_B = -g_j m_j \mu_B B, \quad (\text{IV.68})$$

iar energia atomului în câmp magnetic, dată de relația (IV.64), este

$$E' = E + E_B = E - g_j m_j \mu_B B \quad (\text{IV.69})$$

și arată că un nivel j al atomului se despică, în câmp magnetic, în $2j+1$ niveluri, corespunzător celor $2j+1$ valori ale lui m_j pentru un j dat. Aceste niveluri sunt cunoscute drept *niveluri* sau *subniveluri Zeeman*.

Din ecuația (IV.69) rezultă că nivelurile Zeeman sunt *echidistante în energie*, diferența de energie între două niveluri succesive fiind

$$\Delta E_B = g_j \mu_B B. \quad (\text{IV.70})$$

Despicarea Zeeman a nivelurilor energetice conduce la despicarea liniilor spectrale în câmp magnetic.

Astfel, dacă se consideră două niveluri, având energiile E_1 și E_2 (se presupune că $E_2 > E_1$), linia spectrală rezultată la tranziția dintre cele două stări are frecvența

$$\nu = \frac{E_2 - E_1}{h}. \quad (\text{IV.71})$$

Cele două niveluri se despică în câmp magnetic, conform relațiilor

$$\begin{aligned} E'_1 &= E_1 - g_{j_1} m_{j_1} \mu_B B, \\ E'_2 &= E_2 - g_{j_2} m_{j_2} \mu_B B, \end{aligned} \quad (\text{IV.72})$$

ceea ce conduce la un ansamblu de tranziții între nivelurile Zeeman ale stării E_1 și nivelurile Zeeman ale stării E_2 , de unde rezultă mai multe linii spectrale, cu frecvențele

$$\nu' = \frac{E'_2 - E'_1}{h} = \frac{E_2 - E_1}{h} + (g_{j_1} m_{j_1} - g_{j_2} m_{j_2}) \frac{\mu_B B}{h}, \quad (\text{IV.73})$$

adică

$$\nu' = \nu + (g_{j_1} m_{j_1} - g_{j_2} m_{j_2}) \frac{\mu_B B}{h} \quad (\text{IV.74})$$

sau

$$\nu' = \nu + (g_{j_1} m_{j_1} - g_{j_2} m_{j_2}) \Delta \nu_L. \quad (\text{IV.75})$$

Se poate arăta că frecvențele ν' sunt foarte apropiate de frecvența ν , ceea ce înseamnă că o linie spectrală se despică într-un ansamblu de linii foarte apropiate.

O relație de tipul (IV.73) trebuie întotdeauna însoțită, pentru a identifica tranzițiile care pot duce la emisia sau absorbția de radiație, de așa-numitele *reguli de selecție*.

Regula de selecție pentru numărul cuantic magnetic m_j este

$$\Delta m_j = 0, \pm 1, \quad (\text{IV.76})$$

care arată că se observă linii spectrale numai pentru tranzițiile între niveluri pentru care

$$m_{j_2} - m_{j_1} = 0, \pm 1. \quad (\text{IV.77})$$

♦ Nu orice pereche de niveluri energetice are asociată o linie spectrală observabilă experimental, ci numai acele niveluri care respectă regulile de selecție.

Regulile de selecție reprezintă un set de condiții îndeplinite de către numerele cuantice din expresiile funcțiilor de undă ale nivelurilor între care are loc tranziția, pentru ca tranziția respectivă să poată avea loc prin procese radiative (emisie sau absorbție de radiație).

Astfel, din punct de vedere radiativ, tranzițiile se împart în două categorii: tranziții permise (care respectă regulile de selecție) și tranziții interzise (care contravin regulilor de selecție).

Regulile de selecție se stabilesc pe baza formalismului cuantic și au expresii matematice foarte simple.

Un câmp magnetic intens distruge cuplajul dintre momentul orbital și momentul de spin al electronului, astfel încât atomul nu mai este caracterizat printr-un moment magnetic resultant. Interacțiunea constă, atunci, în interacțiunea separată a celor două momente, momentul magnetic orbital $\vec{\mu}_l$ și momentul magnetic de spin $\vec{\mu}_s$, cu câmpul aplicat.

Energia de interacțiune este în acest caz

$$E_B = -(\vec{\mu}_l \cdot \vec{B} + \vec{\mu}_s \cdot \vec{B}), \quad (\text{IV.78})$$

de unde rezultă, prin același raționament ca în cazul precedent,

$$E_B = -(|\vec{\mu}_l(z)| \cdot B + |\vec{\mu}_s(z)| \cdot B). \quad (\text{IV.79})$$

Ținând seama de relațiile de cuantificare ale componentelor momentelor magnetice după axa z , energia de interacțiune devine

$$E_B = -(g_l m_l + g_s m_s) \mu_B B, \quad (\text{IV.80})$$

unde $m_l = l, l-1, \dots, -l$ ($2l+1$ valori pentru l dat) și $m_s = s, s-1, \dots, -s$ ($2s+1$ valori pentru s dat).

Asemănător cu descrierea din cazul precedent, despicarea nivelurilor energetice este descrisă prin relația

$$E' = E - (g_l m_l + g_s m_s) \mu_B B, \quad (\text{IV.81})$$

iar despicarea liniilor spectrale prin

$$\nu' = \nu + \left[g_l (m_{l_1} - m_{l_2}) + g_s (m_{s_1} - m_{s_2}) \right] \frac{\mu_B B}{h}. \quad (\text{IV.82})$$

Regulile de selecție pentru numerele cuantice din expresia energiei, în acest caz, sunt

$$\begin{aligned}\Delta m_l &= 0, \pm 1, \\ \Delta m_s &= 0.\end{aligned}\tag{IV.83}$$

Se poate arăta atunci că în câmp magnetic intens o linie spectrală se despică în trei componente, având frecvențele

$$\nu' = \nu, \nu \pm \Delta\nu_L.\tag{IV.84}$$

- ◆ Cele două cazuri descrise corespund situațiilor extreme posibile. Trecerea între cele două tablouri de despicare a nivelurilor și a liniilor se face continuu, pe măsură ce câmpul magnetic crește în intensitate.

În plus, separarea în „câmp magnetic slab” și „câmp magnetic intens” nu este foarte netă. Câmpul magnetic poate fi slab sau intens, în funcție de sistemul atomic descris, sau chiar, pentru un același sistem atomic, în funcție de tranziția considerată.

IV.3.b. Tranziții de rezonanță magnetică

Fenomenele de rezonanță se produc atunci când asupra unui sistem acționează o *perturbație periodică*, având *frecvența egală cu una dintre frecvențele proprii* ale sistemului. În aceste condiții, are loc un *transfer maxim de energie* de la sistemul excitator la sistemul excitat.

Fenomenele de rezonanță sunt de o mare importanță și utilitate în studiul sistemelor fizice.

În cazul în care frecvențele proprii ale sistemului nu sunt cunoscute, acestea pot fi determinate prin metode de rezonanță, variind frecvența perturbației externe. În momentul în care frecvența perturbației externe devine egală cu una dintre frecvențele proprii ale sistemului studiat, are loc o absorbție de energie de către sistem. Fenomenul de absorbție a energiei poate fi, în general, observat din exterior și, în acest mod, se pot determina frecvențele proprii ale sistemului.

Frecvențele proprii oferă informații despre natura constituenților unui sistem și, în special, cu privire la interacțiunile dintre aceștia.

Fenomenele de rezonanță, specifice unor sisteme fizice diverse (în mecanică, optică, electronică etc.), pot fi observate și în cazul sistemelor atomice (atomi, molecule ș.a.).

Sistemele atomice se găsesc în stări de energie bine determinată. În mecanica cuantică, diferența de energie dintre două niveluri, având, de exemplu, energiile E_1 și E_2 , poate fi tratată ca o cuantă de energie, cu frecvența dată de cunoscuta relație

$$\nu = \frac{|E_2 - E_1|}{h}. \quad (\text{IV.85})$$

Frecvența ν poate fi considerată o frecvență proprie a sistemului.

Un grup special de niveluri energetice este constituit de nivelurile Zeeman, care rezultă la despicarea unui nivel sub acțiunea unui câmp magnetic extern.

Nivelurile Zeeman sunt niveluri *echidistante în energie*, diferența de energie ΔE_B dintre niveluri succesive, constantă, având asociată o frecvență proprie

$$\nu = \frac{\Delta E_B}{h}. \quad (\text{IV.86})$$

Rezonanța pe nivelurile Zeeman ale unui sistem atomic se numește rezonanță magnetică.

Fenomenul de *rezonanță magnetică* se produce atunci când asupra unui sistem atomic, plasat într-un câmp magnetic static B_0 , acționează un câmp electromagnetic, având frecvența egală cu frecvența corespunzătoare diferenței de energie între nivelurile Zeeman, dată de relația (IV.86).

B_0 produce despicarea Zeeman, iar câmpul electromagnetic, care variază periodic, induce tranziții de rezonanță magnetică între nivelurile Zeeman.

Fenomenele de rezonanță magnetică se împart în două categorii, după constituenții atomilor care posedă moment magnetic propriu:

- rezonanță electronică de spin (RES) (sau rezonanță paramagnetică) pentru electroni;
- rezonanță magnetică nucleară (RMN) pentru nuclee.

Energia de interacțiune cu câmpul magnetic static B_0 este descrisă prin relația generală

$$E_B = g_i m_i \mu_{elem} B_0, \quad (\text{IV.87})$$

unde g_i este factor giromagnetic, m_i – număr cuantic magnetic (al stării cuantice a electronului sau a nucleului), μ_{elem} – moment magnetic elementar (μ_B – magnetonul Bohr – în cazul electronilor, μ_n – în cazul nucleelor).

- ◆ Trebuie acordată atenție denumirilor utilizate în descrierea momentelor magnetice ale atomilor. Astfel, termenul *factor giromagnetic* este utilizat pentru *factorul Landé*, mărime adimensională notată g (în limba engleză "g-factor").

În acest sens, trebuie făcută distincția între *factorul giromagnetic* g și *raportul giromagnetic*, notat, de obicei, cu γ , care este raportul dintre momentul magnetic și momentul cinetic al unei particule, având dimensiunea dată de raportul dintre unitatea de moment magnetic și unitatea de moment cinetic $[\mu_{elem}/\hbar]$. Cu notațiile din relația (IV.87), relația dintre cei doi parametri este $\gamma_i = g_i \frac{\mu_{elem}}{\hbar}$.

Condiția de rezonanță magnetică are, așadar, forma generală

$$h\nu_0 = g_i \mu_{elem} B_0, \quad (IV.88)$$

unde termenul din stânga conține frecvența câmpului electromagnetic, iar termenul din dreapta reprezintă diferența de energie între nivelurile Zeeman succesive (regula de selecție pentru tranziții fiind $\Delta m_i = \pm 1$).

Condiția (IV.88) se aplică în funcție de tipul de rezonanță studiat.

De exemplu, pentru atomul cu un electron, supus unui câmp magnetic slab B_0 , diferența de energie între niveluri Zeeman succesive este

$$\Delta E_B = g_j \mu_B B_0, \quad (IV.89)$$

iar condiția de rezonanță magnetică devine

$$\nu_0 = \frac{g_j \mu_B B_0}{h}. \quad (IV.90)$$

Obținerea rezonanței, conform descrierii de principiu a fenomenului, presupune utilizarea unui echipament care să aplice un câmp electromagnetic $\vec{B}_1$, de exemplu, de forma

$$B_1 = B_{1max} \cos(2\pi\nu t), \quad (IV.91)$$

suprapus peste câmpul static $\vec{B}_0$ (cu condiția $|\vec{B}_1| \ll |\vec{B}_0|$, pentru a nu perturba structura de niveluri Zeeman).

Prin varierea frecvenței ν a câmpului $\vec{B}_1$, se observă absorbția de energie de către sistem pentru $\nu = \nu_0$.

Spectrul de rezonanță are aspectul din Figura IV.3(a), unde pe ordonată este reprezentat un semnal proporțional cu energia absorbită de sistemul atomic studiat.

Rezonanța magnetică, atât în cazul RES, cât și în cel al RMN, are loc la frecvențe foarte mari, de ordinul $10^7 - 10^9$ Hz (domeniile radiofrecvență și microunde). Dispozitivele care produc câmp electromagnetic în aceste domenii lucrează la frecvență fixă. Astfel, condiția de rezonanță magnetică nu se realizează în practică prin varierea frecvenței câmpului electromagnetic $\vec{B}_1$ aplicat, ci prin modificarea inducției B a câmpului magnetic static, rezonanța obținându-se pentru $B=B_0$, iar spectrul obținut are aspectul din Figura IV.3(b).

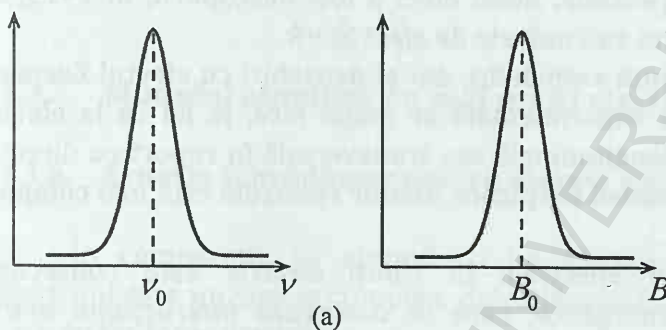


Figura IV.3.
Spectru de
rezonanță magnetică

Condiția de rezonanță devine în acest caz

$$B_0 = \frac{h\nu_0}{g_j\mu_B}, \quad (\text{IV.92})$$

unde ν_0 este frecvența (fixă) a câmpului electromagnetic $\vec{B}_1$, descris prin

$$B_1 = B_{1\max} \cos(2\pi\nu_0 t). \quad (\text{IV.93})$$

Este evident faptul că cele două reprezentări, în funcție de frecvență și, respectiv, inducție, sunt echivalente.

În practică, se obțin spectre de tipul celor din Figura IV.3(b), însă acestea pot fi oricând transformate în reprezentări de tipul celor din Figura IV.3(a), pentru care sensul fizic al problemei poate părea mai clar.

Discuția fenomenului se poate purta atât în funcție de B , cât și de ν .

Metodele de rezonanță magnetică permit, așadar, studiul structurii Zeeman a unui sistem atomic.

Cunoașterea nivelurilor Zeeman este importantă, deoarece furnizează informații cu privire la proprietățile magnetice ale atomilor, electronilor și nucleelor și, prin urmare, asupra structurii materiei. Structura Zeeman este puternic influențată de mediul în care se află atomul sau ionul respectiv, astfel încât prin intermediul acestei structuri se pot obține date utile privind mediul în care se găsește atomul studiat.

Metodele de rezonanță magnetică sunt folosite atât în cercetări cu caracter fundamental, privind structura materiei, cât și aplicative, legate de chimia structurală, semiconductori, metale, mineralogie, biologie, investigații medicale etc.

IV.3.c. Atomul în câmp electric. Efectul Stark

Atunci când o sursă de radiație care emite un spectru de linii este plasată în câmp electric suficient de intens, are loc o despicare sau o multiplicare a liniilor spectrale. Acest efect a fost descoperit, în 1913, de către Stark, fiind cunoscut sub numele de *efect Stark*.

Efectul Stark prezintă asemănări, dar și deosebiri cu efectul Zeeman. De exemplu, observația experimentală se poate face, la fel ca la efectul Zeeman, după direcția longitudinală sau transversală în raport cu direcția câmpului aplicat, însă tabloul despicării liniilor spectrale este mai complex decât la efectul Zeeman.

Despicarea liniilor spectrale în câmp electric este consecința despicării nivelurilor energetice, care se datorează *interacțiunii dintre momentul electric de dipol al sistemului atomic care emite radiația și câmpul electric*. (Noțiunea de *moment electric de dipol* va fi prezentată și dezvoltată în Capitolul VIII).

Energia de interacțiune a unui moment electric de dipol $\vec{p}$ cu un câmp electric de intensitate $\vec{\mathcal{E}}$ este

$$E_{\mathcal{E}} = -\vec{p} \cdot \vec{\mathcal{E}} = -|\vec{p}| \cdot \mathcal{E} \cdot \cos(\vec{p}, \vec{\mathcal{E}}). \quad (\text{IV.94})$$

Astfel, atomul, aflat într-o stare cuantică dată, având o energie inițială E și un moment electric de dipol $\vec{p}$, are, sub acțiunea câmpului electric extern, o energie

$$E' = E + E_{\mathcal{E}}. \quad (\text{IV.95})$$

Interacțiunea cu câmpul electric duce, așadar, la modificarea energiei atomului, iar aceasta conduce la despicarea nivelurilor energetice ale acestuia și a liniilor spectrale rezultate prin tranziții între niveluri.

Fundamentarea teoretică a efectului Stark este mult mai dificilă decât cea a efectului Zeeman, deoarece momentul electric de dipol nu este cuantificat. Teoria efectului Stark are la bază teoria perturbațiilor, în tratare cuantică. Descrierea completă a efectului nu este, de altfel, posibilă decât pentru atomii hidrogenoizi.

ATOMI CU MAI MULȚI ELECTRONI

V.1. Modelul atomilor cu mai mulți electroni

V.1.a. Ecuația Schrödinger pentru atomul cu mai mulți electroni

În comparație cu atomul cu un electron, atomul cu mai mulți electroni este un sistem complex, datorită numărului mare de interacțiuni care au loc între particule.

Un atom neutru, având numărul atomic Z , este format dintr-un nucleu de sarcină $+Ze$, în câmpul căruia se găsesc Z electroni, fiecare având sarcina $-e$.

Fiecare electron din atom se deplasează sub acțiunea forței de atracție electrostatică exercitate de nucleu și a forțelor de respingere electrostatică exercitate de către ceilalți $Z-1$ electroni din atom, precum și sub acțiunea altor forțe de interacțiune, mai slabe, în care sunt implicate, în principal, momentele magnetice ale celor $Z+1$ constituenți ai atomului (un nucleu + Z electroni).

Interacțiuni mai slabe sunt, de exemplu, interacțiunea dintre momentele magnetice orbitale și de spin ale electronilor (interacțiunea spin-orbită), interacțiunea dintre momentele magnetice proprii ale electronilor (interacțiunea spin-spin), interacțiunea dintre momentele magnetice, orbitale și de spin, ale electronilor și momentul magnetic propriu al nucleului, interacțiunea dintre momentul electric de cuadrupol al nucleului și câmpul electric creat de sarcina electronilor etc.

Un sistem atât de complex poate fi descris numai prin *metode aproximative*.

Astfel de metode au ca punct de plecare teoria atomului cu un electron, care este singurul sistem pentru care se găsesc rezultatele exacte ale problemei în descrierea cuantică ondulatorie propusă de Schrödinger, și utilizează faptul că diferitele tipuri de interacțiuni dintr-un atom sunt caracterizate de intensități diferite.

Astfel, se selectează inițial doar interacțiunile electrostatice, care sunt cele mai puternice, iar apoi se adaugă, în pași succesivi ai aproximației, și alte interacțiuni, mai slabe, după cum se dorește rafinarea rezultatelor obținute. Nu se poate lucra decât cu un număr mic de interacțiuni, unul sau două tipuri, la un moment dat.

Deși această metodă este una aproximativă, permite obținerea unor rezultate foarte precise.

- ♦ Atomul de hidrogen este singurul sistem atomic ale cărui proprietăți pot fi explicate *exact*, în totalitate, cu ajutorul teoriei cuantice. Pentru orice alți atomi sau orice alte sisteme atomice, în general, nu se pot obține decât rezultate parțiale.

Ecuatia Schrödinger pentru un atom cu mai mulți electroni are forma generală

$$\left[\sum_{i=1}^Z \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i \right) + V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_Z) \right] \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_Z) = E \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_Z), \quad (\text{V.1})$$

unde:

- $\vec{r}_i$ este vectorul de poziție al electronului i ;
- Δ_i este operator Laplace în raport cu coordonatele electronului i ;
- $-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i$ este operator energie cinetică pentru electronul i ;
- $\sum_{i=1}^Z \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i \right)$ desemnează energia cinetică a sistemului de Z electroni;
- $V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_Z)$ este energia potențială totală a sistemului de Z electroni;
- $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_Z)$ este funcția de undă a sistemului de Z electroni;
- E este energia totală a sistemului de Z electroni.

În această descriere, nucleul este considerat fix, plasat în originea sistemului de coordonate.

Dacă se iau în considerare numai interacțiunile electrostatice, energia potențială devine

$$V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_Z) = \sum_{i=1}^Z \left(-\frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r_i} \right) + \sum_{i=1}^Z \sum_{j>i}^Z \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)r_{ij}}, \quad (\text{V.2})$$

unde:

- r_i este distanța de separare dintre electronul i și nucleu;
- $-\frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r_i}$ este energia de interacțiune (atracție electrostatică) dintre electronul i și nucleu, iar sumarea $\sum_{i=1}^Z \left(-\frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r_i} \right)$ se face pentru toți cei Z electroni din atom;
- $\frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)r_{ij}}$ este energia de interacțiune (respingere electrostatică) dintre electronul i și electronul j , iar sumarea $\sum_{i=1}^Z \sum_{j>i}^Z \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)r_{ij}}$ se face pentru toate perechile de electroni din atom (prin condiția $j > i$ se iau în considerare numai interacțiunile între electroni diferiți, iar fiecare pereche de electroni se ia în considerare o singură dată).

O ecuație atât de complexă nu se poate rezolva nici măcar pentru atomul cu doi electroni.

Ecuația Schrödinger poate fi rezolvată numai dacă termenul de *energie potențială* $V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_Z)$ se scrie ca o sumă de termeni care depind, fiecare, de coordonatele unei singure particule. Ecuația se poate rezolva, atunci, prin separarea variabilelor.

Ecuația se separă în Z ecuații independente, care depind, fiecare, de coordonatele unei singure particule, așa-numite *ecuații uniparticulă*. Rezolvarea ecuațiilor uniparticulă permite determinarea funcțiilor de undă $\psi(\vec{r}_i)$ și a energiilor E_i ale fiecărei particule.

Funcția de undă totală $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_Z)$ se scrie apoi ca produs a Z funcții de undă uniparticulă, iar energia totală E este suma energiilor tuturor particulelor din sistem.

În această descriere generală trebuie luate în considerare reguli cuantice, care depind de natura particulelor din sistem, și care stabilesc modul în care particulele pot ocupa diferitele stări cuantice posibile.

Cu relația (V.2), ecuația Schrödinger nu se poate rezolva, deoarece termenii de tipul $\frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)r_{ij}}$ depind de coordonatele a doi electroni, pentru că $r_{ij} = |\vec{r}_j - \vec{r}_i|$, unde $\vec{r}_i$ și $\vec{r}_j$ sunt vectorii de poziție ai electronilor i și j .

V.1.b. Teoria Hartree

Pentru a descrie atomul cu mai mulți electroni, trebuie stabilite stările cuantice ale celor Z electroni ai săi, iar aceasta presupune determinarea funcțiilor de undă și a energiilor tuturor electronilor, prin rezolvarea ecuației Schrödinger.

Ecuația Schrödinger poate fi rezolvată numai dacă $V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_Z)$ se scrie ca o sumă de termeni care depind, fiecare, de coordonatele unui singur electron, iar aceasta ar însemna să se considere că electronii nu interacționează între ei. Ar trebui, atunci, ca în ecuația (V.2) să se neglijeze

termenii $\frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)r_{ij}}$, care descriu respingerile electrostatice dintre electroni.

Aceasta constituie așa-numita *aproximație de ordin zero* sau *aproximația electronilor independenți*.

- ♦ Sistemele de particule care nu interacționează între ele se numesc *sisteme de particule independente*.
- ♦ Sistemele de particule în care $V=0$ (nu acționează un câmp de forțe) se numesc *sisteme de particule libere*.

Rezultatele obținute însă pentru diferiți atomi, în încercarea de a formula un model atomic general, au arătat că neglijarea interacțiunilor dintre electroni duce la erori grave. Chiar pentru atomul de heliu ($Z=2$), care este cel mai simplu atom cu mai mulți electroni, neglijarea respingerii electrostatice dintre cei doi electroni ai săi duce la neconcordanțe severe privind nivelurile energetice ale atomului și valorile energiei acestuia. În atomii mai mari, efectul rezultat al respingerilor între electroni poate deveni chiar comparabil cu cel al interacțiunii cu nucleul.

Elaborarea unui model al atomilor cu mai mulți electroni necesită, așadar, respectarea a două cerințe în evidentă contradicție: electronii trebuiau considerați independenți, dar trebuiau luate în considerare interacțiunile dintre aceștia.

Cele două cerințe au fost puse în acord în teoria lui Hartree, prin introducerea așa-numitului potențial efectiv.

În teoria Hartree, se consideră că fiecare electron, dintr-un atom cu Z electroni, se deplasează independent, într-un câmp de forțe cu simetrie sferică, descris de un potențial efectiv $V(r)$, unde r este coordonata radială a electronului față de nucleul considerat fix, plasat în originea sistemului de coordonate. Potențialul efectiv $V(r)$ este suma dintre potențialul coulombian, cu simetrie sferică, produs de nucleu, și un potențial repulsiv, având, de asemenea, simetrie sferică, ce reprezintă efectul mediu al respingerilor electrostatice dintre un electron și ceilalți $Z-1$ electroni din atom.

În această ipoteză, termenul de energie potențială din ecuația Schrödinger (V.1) se scrie

$$V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_Z) = \sum_{i=1}^Z V(r_i), \quad (\text{V.3})$$

unde $V(r)$ este potențialul efectiv pentru acel atom. $V(r_i)$ desemnează, atunci, potențialul care acționează asupra electronului aflat la distanța r_i de nucleu, iar sumarea se face pentru toți cei Z electroni din atom.

Ecuația Schrödinger (V.1) se separă, în acest caz, în Z ecuații uniparticulă, independente, de aceeași formă,

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(r) \right) \psi(r) = E \psi(r). \quad (\text{V.4})$$

Aceasta este ecuația de undă pentru mișcarea unui electron, în atomul cu mai mulți electroni, în câmpul descris de potențialul efectiv $V(r)$.

Prin rezolvarea ecuației (V.4), se obțin funcții și valori proprii pentru un electron, după care, conform regulii generale, funcția de undă a sistemului de Z electroni este produsul a Z funcții de undă pentru cei Z electroni, iar energia totală E este suma energiilor celor Z electroni.

Desigur, potențialul efectiv $V(r)$ trebuie determinat pentru un atom dat, astfel încât să descrie corect toate interacțiunile electrostatice din atom la care este supus un electron, în funcție de distanța r la care se găsește electronul față de nucleu.

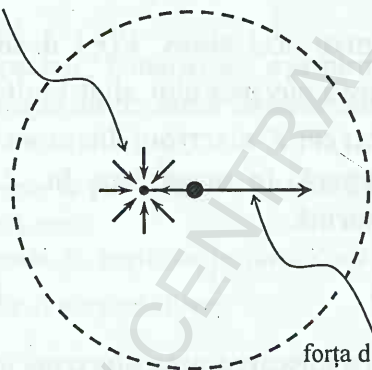
Determinarea lui $V(r)$ nu este o operație simplă.

Un raționament direct se poate face numai pentru două cazuri-limită: electronul aflat foarte aproape de nucleu ($r \rightarrow 0$) și electronul aflat foarte departe de nucleu („ultimul” electron din atom, $r \rightarrow \infty$), ilustrate schematic în Figura V.1.

În cazul unui electron situat foarte aproape de nucleu ($r \rightarrow 0$), forța de atracție a nucleului este foarte puternică, în timp ce rezultanta forțelor de respingere electrostatică dintre electroni tinde să se anuleze (toți ceilalți electroni din atom „înconjoară” electronul aflat foarte aproape de centrul atomului, încât asupra sa acționează, practic, perechi de forțe opuse, care se anulează reciproc).

Electronul aflat într-o poziție $r \rightarrow 0$ este supus, atunci, atracției electrostatice produse, practic, de întreaga sarcină $+Ze$ a nucleului, iar potențialul efectiv care acționează asupra electronului este numai potențialul creat de nucleul de sarcină $+Ze$, adică $V(r) = -\frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r}$.

forțe de respingere
electron - electron



forța de atracție
electron - nucleu

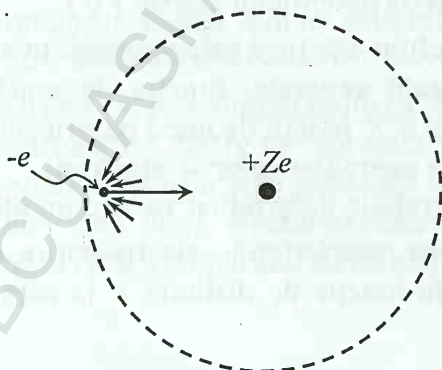


Figura V.1.

Reprezentare schematică a interacțiunilor electrostatice la care participă un electron în atomul cu mai mulți electroni, pentru cazurile $r \rightarrow 0$ și $r \rightarrow \infty$

În cazul unui electron aflat foarte departe de nucleu ($r \rightarrow \infty$), forța de atracție a nucleului rămâne puternică (datorită sarcinii mari a acestuia), dar și rezultanta forțelor de respingere dintre electroni este importantă. Electronul considerat fiind „ultimul” electron din atom, forțele de respingere cu ceilalți $Z-1$ electroni din atom acționează, practic, după aceeași direcție și același sens, încât efectele lor se sumează.

Pentru $r \rightarrow \infty$ se poate considera, atunci, că sarcina $+Ze$ a nucleului este ecranată de sarcina $-(Z-1)e$ a celorlalți $Z-1$ electroni, astfel încât electronul aflat la $r \rightarrow \infty$ este supus atracției electrostatice create de o sarcină efectivă $+e$ (deoarece $+Ze - (Z-1)e = +e$). Potențialul efectiv care acționează asupra electronului este, în acest caz, $V(r) = -\frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)r}$.

Nu există însă un raționament direct prin care să se găsească expresia potențialului efectiv pentru poziții intermediare ale electronului în atom. Desigur, aceasta depinde de fiecare distribuție particulară de sarcină electronică și nu poate fi cunoscută exact decât din ecuația Schrödinger.

Metoda generală prin care se determină $V(r)$ este *metoda câmpului self-consistent*.

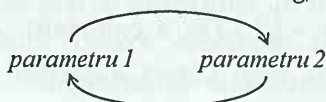
Conform acestei metode, dacă potențialul $V(r)$ are forma corectă pentru un atom dat și se calculează distribuția de sarcină electronică a atomului în câmpul creat de $V(r)$, iar apoi se calculează potențialul creat de distribuția de sarcină găsită, se regăsește potențialul $V(r)$ introdus inițial în calcule.

Într-o altă exprimare, dacă $V(r)$ are forma corectă, distribuția de sarcină calculată pentru atomul respectiv este, într-adevăr, cea care poate crea acel $V(r)$.

Metoda câmpului self-consistent aplică, așadar, iterații în care ajustează forma lui $V(r)$, până când este respectată condiția exprimată în metodă, desigur, în limitele erorilor propuse, conform schemei de principiu

$$\begin{array}{c}
 V(r) \longrightarrow [q] \longrightarrow V'(r) \\
 \downarrow \qquad \qquad \qquad \downarrow \\
 \longleftarrow \qquad \qquad \qquad \longrightarrow
 \end{array}
 \tag{V.5}$$

- ◆ Termenul „self-consistent” este preluat direct din limba engleză, fiind acceptat fără traducere în lucrările de fizică teoretică în limba română. Sensul acestui termen este de „compatibil cu el însuși”, așa cum rezultă din condiția enunțată în metodă. Metoda, folosită aici pentru determinarea potențialului efectiv Hartree, este generală, fiind una dintre metodele fundamentale aplicate pentru rezolvarea problemelor în care parametrii se condiționează reciproc. Prin iterații, acești parametri se ajustează, unul în funcție de celălalt, până când calculele converg, conform schemei generale



Metoda este aplicată în matematică, informatică, fizică etc. și poate fi întâlnită cel mai frecvent sub denumirea “trial and error”.

Teoria lui Hartree permite, astfel, elaborarea unui model valabil pentru atomi cu orice număr de electroni, starea atomului fiind definită de stările celor Z electroni ai săi.

Teoria Hartree constituie *aproximația de ordinul 1* în studiul atomilor cu mai mulți electroni, luând în considerare numai interacțiunile electrostatice (interacțiunea de ordin 0 – atracția electrostatică a nucleului, și interacțiunile de ordin 1 – respingerile electrostatice dintre electroni).

Studiul complet al atomilor, în care există numeroase interacțiuni care nu sunt luate în considerare în acest model, necesită alte scheme de calcul pentru a lucra în aproximații de ordin superior.

V.1.c. Metoda câmpului self-consistent

Algoritmul metodei se realizează în pașii descriși mai jos.

1. Se propune o primă formă pentru $V(r)$, care se alege încât să respecte condițiile la limită

$$V(r) = \begin{cases} -\frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r}, & r \rightarrow 0 \\ -\frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)r}, & r \rightarrow \infty \end{cases}, \quad (\text{V.6})$$

și cu o formulă de interpolare convenabilă pentru valori r intermediare.

Condițiile la limită sunt suficient de corecte, conform discuției din secțiunea precedentă.

Formula de interpolare este propusă, în general, pornind de la modele cunoscute pentru atomi mai simpli.

2. Se rezolvă ecuația Schrödinger uniparticulă (V.4) pentru $V(r)$ propus. Aceasta nu este o operație simplă, deoarece $V(r)$ are, de obicei, o formă matematică foarte complicată, iar partea radială a ecuației de undă trebuie rezolvată prin integrare numerică.

Se găsesc, astfel, funcțiile de undă și energiile asociate stărilor unui electron, care se ordonează în ordinea crescătoare a valorilor energiei.

3. Se obține starea fundamentală a atomului, așezând succesiv cei Z electroni pe stările cuantice posibile, obținute în pasul precedent, în așa fel încât energia totală să fie minimă și să se respecte principiul de excluziune.

Aceasta înseamnă că stările sunt ocupate cu electroni în ordinea crescătoare a energiei, iar electronilor li se asociază funcțiile de undă ale acestor stări, cu condiția ca stările cuantice să nu se repete (într-o stare cuantică dată se poate afla un singur electron).

4. Se calculează distribuția de sarcină electronică a atomului, folosind expresiile funcțiilor de undă asociate electronilor în pasul anterior.

Distribuția de sarcină asociată unui electron este $e|\psi|^2$ (produsul dintre sarcină și densitatea de probabilitate). Distribuția de sarcină totală a atomului, așa cum acționează asupra unui electron, rezultă din suma dintre distribuția de sarcină a $Z-1$ electroni și distribuția sarcinii nucleare (sarcina punctiformă $+Ze$ aflată în originea sistemului de coordonate).

5. Se calculează câmpul electric produs de distribuția totală de sarcină obținută în pasul precedent.

Se calculează, apoi, integrala câmpului, pentru o estimare mai corectă a potențialului efectiv $V(r)$ în acel atom.

6. Se compară noul potențial efectiv, obținut în pasul precedent, cu cel introdus în calcule în pasul 1 al algoritmului. Dacă noul $V(r)$ este diferit, se repetă calculele de la pasul 2, cu utilizarea noului potențial. După iterații succesive, se obține, în general, un $V(r)$ identic cu cel inițial, în limitele erorilor propuse.

$V(r)$ determinat astfel este potențialul efectiv self-consistent pentru acel atom, iar funcțiile și valorile proprii, calculate cu acest $V(r)$ și atribuite electronilor în pasul 3 al algoritmului, descriu sistemul celor Z electroni din atom, corespunzător stării fundamentale a atomului.

- ◆ Principiul de excluziune, cunoscut și drept *principiul lui Pauli*, după numele fizicianului care l-a descoperit și enunțat, este un principiu fundamental în fizica atomilor și moleculelor. Conform acestui principiu, într-un atom cu mai mulți electroni nu poate exista decât un singur electron într-o stare cuantică dată (regula slabă).

Principiul are și un enunț mai general, în care se precizează simetria funcțiilor de undă ale sistemelor cu mai mulți electroni. Faptul că electronii nu repetă stările cuantice este o consecință a acestei simetrii.

- ◆ Cea mai mare parte a studiilor și descrierii cuantice privind structura atomilor a fost făcută de Hartree și colaboratorii săi, începând cu 1927 (imediat după introducerea formalismului lui Schrödinger în mecanica cuantică), însă acestea continuă și astăzi, din cauza complexității atomilor cu mai mulți electroni.

În model trebuie luate în considerare, de altfel, condiții matematice impuse funcțiilor de undă, datorită prezenței în sistem a particulelor identice.

- ◆ O particulă este definită prin proprietățile sale intrinseci, care, în descrierea cuantică, sunt masa, sarcina electrică și spinul (momentul cinetic propriu). Particulele care au aceleași proprietăți intrinseci, adică masă, sarcină electrică și spin, sunt particule identice. Atomul cu mai mulți electroni este, astfel, un sistem de particule identice, iar principiul Pauli, în formularea sa generală (regula tare), enunță condițiile matematice pentru funcțiile de undă totale într-un sistem cu mai mulți electroni.
- ◆ Aceste elemente au fost adăugate în model de către Fock, teoria atomilor cu mai mulți electroni fiind cunoscută, uzual, sub numele de teoria Hartree-Fock.

Din cauza volumului de calcul foarte mare necesar aplicării metodei, aceasta s-a dezvoltat semnificativ abia după anii 1950, odată cu apariția mașinilor de calcul moderne.

V.1.d. Rezultatele teoriei Hartree

În modelul elaborat pe baza teoriei Hartree se obțin funcțiile și valorile proprii, care descriu stările electronilor în atomul cu mai mulți electroni.

Funcțiile proprii ale electronului aflat într-un câmp descris de potențialul efectiv cu simetrie sferică $V(r)$, în atomul cu mai mulți electroni, sunt foarte asemănătoare cu funcțiile proprii ale electronului în atomul cu un electron.

Astfel, funcțiile orbitale au forma generală

$$\begin{aligned}\psi_{n,l,m_l}(r,\theta,\varphi) &= R_{n,l}(r) \cdot \Theta_{l,m_l}(\theta) \cdot \Phi_{m_l}(\varphi) = \\ &= R_{n,l}(r) \cdot S_{l,m_l}(\theta,\varphi),\end{aligned}\tag{V.7}$$

unde $R_{n,l}(r)$ este funcția radială, iar $S_{l,m_l}(\theta,\varphi)$ este funcția unghiulară, și în care intervine același ansamblu de trei numere cuantice orbitale (sau spațiale) n, l, m_l ca la atomul cu un electron.

Cele trei numere cuantice au aceleași valori și se află în relațiile cunoscute

$$\begin{aligned}n &= 1, 2, 3, \dots, \\ l &= 0, 1, \dots, n-1 \text{ pentru } n \text{ dat}, \\ m_l &= l, l-1, \dots, -l \text{ pentru } l \text{ dat}.\end{aligned}\tag{V.8}$$

Partea unghiulară a funcției de undă $S_{l,m_l}(\theta,\varphi)$ este identică pentru cele două tipuri de atomi, deoarece mișcarea electronului are loc, în ambele cazuri, într-un câmp de forțe cu simetrie sferică.

Aceasta înseamnă că descrierea referitoare la forma funcțiilor unghiulare și la proprietățile distribuției unghiulare de sarcină pentru atomii hidrogenoizi, prezentată în Capitolul III, se aplică și pentru atomii cu mai mulți electroni. Aceasta va fi utilizată, după cum se va prezenta în Capitolul VI, pentru reprezentarea orbitalilor atomici la formarea legăturilor chimice între atomi.

Partea radială a funcției de undă $R_{n,l}(r)$ este însă diferită pentru cele două sisteme atomice, deoarece în atomul cu mai mulți electroni $V(r)$ nu mai este un potențial de tip coulombian, cu o dependență simplă de tipul $V(r) \propto \frac{1}{r}$, ci o funcție cu o dependență foarte complicată de coordonata radială r . O astfel de funcție se obține, de altfel, prin rezolvarea numerică a ecuației Schrödinger (V.4) și nu are o expresie analitică.

Reprezentarea grafică a densității de probabilitate radială a electronilor aflați în diferite stări n, l în atom, calculată folosind funcțiile $R_{n,l}(r)$, conduce însă la o imagine a distribuției electronice, în funcție de distanța r față de nucleu, care a permis o interpretare mai simplă a rezultatelor modelului.

Astfel, potențialul efectiv $V(r)$ poate fi exprimat, în mod convenabil, printr-o expresie de forma

$$V(r) = -\frac{Z(r)e^2}{(4\pi\epsilon_0)r}, \quad (V.9)$$

unde $Z(r)$ este o funcție cu o dependență complicată de coordonata radială, în timp ce restul relației are o dependență de forma $\frac{1}{r}$, de tip coulombian.

În acord cu proprietățile potențialului $V(r)$, exprimate prin relațiile (V.6), $Z(r)$ satisface condițiile la limită

$$Z(r) = \begin{cases} Z, & r \rightarrow 0 \\ 1, & r \rightarrow \infty \end{cases}. \quad (V.10)$$

$Z(r)$ se numește *sarcină efectivă*. Trebuie precizat însă că $Z(r)$ este, de fapt, un *număr atomic efectiv*, denumirea de *sarcină efectivă* fiind legată de sensul fizic al problemei.

Relația (V.9) poate fi interpretată, atunci, ca descriind potențialul coulombian creat de o sarcină efectivă $+Z(r)e$, care acționează asupra unui electron $-e$ aflat la distanța r de nucleu.

Se poate spune că sarcina $+Ze$ a nucleului este ecranată de electronii care se găsesc, cu cea mai mare probabilitate, între electronul considerat și nucleu, adică electronii aflați, cel mai probabil, până la distanța r de nucleu. Sarcina care acționează asupra unui electron aflat la distanța r de nucleu este, atunci, $[+Z(r)e] < [+Ze]$.

Această formă de exprimare a potențialului efectiv permite o interpretare sugestivă a modelului atomilor cu mai mulți electroni.

Densitatea de probabilitate radială descrie distribuția electronilor în pături sferice în jurul nucleului, fiind caracteristică stărilor n, l ale electronilor. Reprezentările acesteia arată că pentru toți electronii având același număr cuantic n , densitatea de probabilitate are valori semnificative aproximativ în același interval de valori ale lui r . Aceasta înseamnă că electronii tind să se grupeze, din punct de vedere al distanței r față de nucleu, în aceeași regiune spațială.

Ținând seama de semnificația distribuției radiale a densității de probabilitate, în care un interval $r, r + \Delta r$ definește, de fapt, o pătură sferică de grosime Δr (regiunea cuprinsă între două sfere concentrice, de raze r și $r + \Delta r$), se consideră că toți electronii cu același număr cuantic n formează o *pătură electronică*.

Se vorbește despre *pătura n a atomului*.

Mai mult, intervalul de valori ale lui r , pentru care valorile densității de probabilitate sunt relativ mari („grosimea” păturii), este suficient de restrâns pentru a se aproxima că $Z(r)$ are o valoare destul de bine definită pentru o pătură dată.

Se poate considera, astfel, că electronii dintr-o pătură n a atomului se deplasează într-un câmp coulombian de forma

$$V_n(r) = -\frac{Z_n e^2}{(4\pi\epsilon_0)r}, \quad (\text{V.11})$$

unde Z_n este sarcina efectivă a păturii n .

Z_n este o constantă, egală cu $Z(r)$ calculat pentru valoarea medie $\bar{r}$ a acelei pături („raza” păturii).

Această descriere este, într-adevăr, aproximativă, dar este foarte utilă, fiind general acceptată, deoarece permite utilizarea ecuațiilor care descriu atomul cu un electron, prin simpla înlocuire a lui Z cu Z_n (pentru electronii păturii n).

Aproximația permite, în acest fel, discutarea multor rezultate ale teoriei atomilor cu mai mulți electroni prin intermediul unor expresii analitice, deși teoria Hartree folosește, de fapt, metode numerice care conduc la rezultate prezentate sub forma unor tabele și grafice complicate.

În această aproximație, energia electronilor unei pături n a atomului poate fi scrisă

$$E_n = \frac{Z_n^2}{n^2} E_H = -\frac{Z_n^2}{n^2} \cdot 13,6 \text{ eV}, \quad (\text{V.12})$$

ceea ce înseamnă, la fel ca pentru atomul cu un electron, că toate stările cuantice corespunzătoare unei pături n au aceeași energie E_n (dacă se neglijează interacțiunea spin-orbită).

Această aproximație nu este însă în concordanță cu rezultatele exacte ale teoriei Hartree privind energia electronilor în atomul cu mai mulți electroni. Valorile proprii, rezultate prin rezolvarea ecuației Schrödinger (V.4), nu depind numai de numărul cuantic n , ci și de numărul cuantic l , fiind notate $E_{n,l}$.

Toți electronii având aceleași numere cuantice n, l au aceeași energie (în aproximația Hartree, care neglijează interacțiunea spin-orbită, precum și alte interacțiuni mai slabe) și se numesc *electroni echivalenți*.

Datorită acestei dependențe, se introduce noțiunea de *subpătură electronică*. Toți electronii din atom având aceleași numere cuantice n, l formează o *subpătură electronică*.

Subpăturile electronice reprezintă, de fapt, nivelurile energetice ale atomului cu mai mulți electroni.

O pătură n este formată, așadar, din n subpături, corespunzător celor n valori ale lui l pentru n dat.

Ținând seama de dependența $E_{n,l}$, relația (V.12) poate fi scrisă mai corect

$$E_{n,l} = \frac{Z_{n,l}^2}{n^2} E_H = -\frac{Z_{n,l}^2}{n^2} \cdot 13,6 \text{ eV}. \quad (\text{V.13})$$

Trebuie ținut seama însă că descrierea făcută pe baza sarcinii efective este una aproximativă, deoarece potențialul $V(r)$ nu este unul coulombian decât în atomul cu un electron.

Așadar, din punct de vedere spațial, electronii din atom se grupează pe pături electronice, după numărul cuantic n , iar din punct de vedere al energiei, aceștia se grupează pe subpături, după numerele cuantice n, l .

Distribuția electronilor pe subpături (niveluri energetice) determină proprietățile atomilor, iar această distribuție, după cum se va vedea în secțiunea următoare, depinde și de celelalte numere cuantice care descriu starea unui electron în atom.

Rezolvarea ecuației (V.4) permite descrierea stărilor orbitale ale electronilor, având asociate numerele cuantice n, l, m_l .

Dar, așa cum se cunoaște, electronul are un al patrulea grad de libertate, spinul, căruia îi corespunde un al patrulea număr cuantic $s = \frac{1}{2}$.

Stările de spin ale electronului sunt desemnate însă cel mai complet prin numărul cuantic $m_s = \pm \frac{1}{2}$, asociat proiecției spinului după axa z . Se spune că electronul se poate afla în două stări de spin, în care spinul său după axa z este $\pm \frac{1}{2} \hbar$. De altfel, cele două stări sunt notate, convențional, prin simbolurile $\uparrow$ și $\downarrow$.

Spinul este o proprietate intrinsecă, încât nu depinde de sistemul în care se găsește electronul.

Descrierea completă a stării cuantice a unui electron în atom se face, așadar, prin ansamblul de patru numere cuantice n, l, m_l, m_s , având valorile

$$\begin{aligned}
 n &= 1, 2, 3, \dots, \\
 l &= 0, 1, \dots, n-1 \text{ pentru } n \text{ dat,} \\
 m_l &= l, l-1, \dots, -l \text{ pentru } l \text{ dat,} \\
 m_s &= \pm \frac{1}{2}.
 \end{aligned}
 \tag{V.14}$$

V.2. Stările fundamentale ale atomilor cu mai mulți electroni și tabelul periodic al elementelor

Majoritatea proprietăților elementelor chimice sunt funcție periodică de numărul atomic Z al atomilor din care este constituit acel element.

Numărul atomic Z reprezintă numărul de protoni din nucleul atomului. Pentru atomul neutru, Z reprezintă, de asemenea, numărul electronilor săi.

Această periodicitate a fost reprezentată sugestiv de către Mendeleev, în 1869, sub forma *tabelului periodic al elementelor*.

Tabelul a fost propus, inițial, numai pe baza proprietăților elementelor chimice și a maselor atomilor. În acel moment nu exista noțiunea de *număr atomic* și nu se elaborase un model atomic care să lege structura atomului de proprietățile sale. De altfel, din tabelul propus inițial lipseau foarte multe dintre elementele chimice cunoscute în prezent, însă Mendeleev a intuit corect forma tabelului, care este valabilă și pentru versiunile moderne.

Descoperirea tabelului periodic a fost un moment revoluționar pentru chimie. Interpretarea sa a fost făcută pe baza rezultatelor teoriei lui Hartree pentru atomii cu mai mulți electroni și a constituit un moment marcant pentru dezvoltarea fizicii moderne.

Interpretarea tabelului periodic se bazează pe ordonarea, în funcție de energie, a subpăturilor electronice ale atomului cu mai mulți electroni și ocuparea acestora cu electroni, în acord cu principiul de excluziune.

Subpăturile unui atom sunt desemnate prin simboluri asociate numerelor cuantice n, l ale acelei subpături, conform convenției de notație a stărilor electronului

$$n[l], \tag{V.15}$$

prezentată în Capitolul III (Tabelul III.1).

Ocuparea păturilor și subpăturilor de către electroni se face în acord cu principiul lui Pauli, conform căruia doi electroni ai aceluiași atom nu se pot afla în aceeași stare cuantică.

O stare cuantică este definită complet prin ansamblul de patru numere cuantice n, l, m_l, m_s , date de relația (V.14).

Rezultă că o subpătură electronică $n[l]$ completă se ocupă cu

$$n[l]: 2(2l+1) \text{ electroni,} \quad (\text{V.16})$$

deoarece, pentru un electron, m_s poate avea două valori, iar pentru un l dat (se subînțelege și n dat), m_l poate lua $2l+1$ valori.

Astfel, subpăturile s se completează cu 2 electroni, subpăturile p cu 6 electroni, subpăturile d cu 10 electroni, iar subpăturile f cu 14 electroni.

O pătură electronică n completă se ocupă cu

$$\sum_{l=0}^{n-1} 2(2l+1) = 2n^2 \text{ electroni.} \quad (\text{V.17})$$

Tabel V.1. Ordonarea după energie a subpăturilor electronice $n[l]$

Numerele cuantice n, l	Subpătura (Nivelul)	Numărul maxim de electroni $2(2l+1)$
...	...	...
...	...	...
6, 2	6d	10
5, 3	5f	14
7, 0	7s	2
6, 1	6p	6
5, 2	5d	10
4, 3	4f	14
6, 0	6s	2
5, 1	5p	6
4, 2	4d	10
5, 0	5s	2
4, 1	4p	6
3, 2	3d	10
4, 0	4s	2
3, 1	3p	6
3, 0	3s	2
2, 1	2p	6
2, 0	2s	2
1, 0	1s	2

↑
 energia crește
 (devine mai puțin negativă)

← cea mai joasă energie

Datorită dependenței complicate de ambele numere cuantice n, l , ordonarea după energie a subpăturilor (nivelurilor) $n[l]$ nu respectă ordinea rezultată prin numerotare.

Ordinea rezultată prin numerotare este $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, 4s, 4p, 4d, 4f \dots$

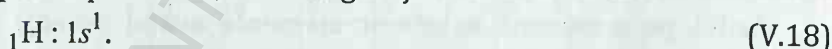
Ordonarea după energie însă, așa cum rezultă din teoria Hartree, pentru un atom cu un Z nu prea mare, prezintă numeroase inversiuni, după cum se observă din Tabelul V.1.

Este dificil de stabilit o regulă generală pentru dependența energiei de n și de l , cu atât mai mult cu cât ordonarea după energie a tuturor subpăturilor nu este valabilă pentru *oricare* atom. Ordonarea variază și cu numărul atomic Z . Singurele condiții care se respectă sunt că, pentru un n dat, subpătura cu cel mai mic l are cea mai joasă energie, iar pentru un l dat, subpătura cu cel mai mic n are energia cea mai joasă.

Ocuparea cu electroni a subpăturilor atomului poate fi reprezentată printr-o formulă simplă, denumită *configurație electronică*. În această formulă se notează subpăturile $n[l]$ în ordinea energiei, iar ca indice, în dreapta sus, se notează numărul electronilor de pe o subpătură.

Configurația electronică a unui atom se corelează direct cu proprietățile acestuia, deoarece *proprietățile unui atom sunt determinate de proprietățile învelișului său electronic*.

Astfel, în atomul de hidrogen în stare fundamentală, singurul electron se găsește pe subpătura $1s$, iar configurația electronică este



În atomul de heliu, al doilea electron completează subpătura $1s$, de unde rezultă configurația



Următorul electron, în atomul de litiu, ocupă următoarea subpătură, adică $2s$, conform configurației



iar apoi se completează subpătura $2s$, în atomul de beriliu, având configurația electronică



Următorii șase atomi au, apoi, electroni care ocupă subpătura $2p$, până la completarea acesteia cu șase electroni,

$$\begin{aligned}
 {}_5\text{B}: & \quad 1s^2 2s^2 2p^1, \\
 {}_6\text{C}: & \quad 1s^2 2s^2 2p^2, \\
 {}_7\text{N}: & \quad 1s^2 2s^2 2p^3, \\
 {}_8\text{O}: & \quad 1s^2 2s^2 2p^4, \\
 {}_9\text{F}: & \quad 1s^2 2s^2 2p^5, \\
 {}_{10}\text{Ne}: & \quad 1s^2 2s^2 2p^6.
 \end{aligned} \tag{V.22}$$

Pentru următorul atom, sodiu, începe completarea subpăturii $3s$,

$${}_{11}\text{Na} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1. \tag{V.23}$$

Ocuparea subpăturilor continuă, în același mod, pentru ceilalți atomi.

Rezultă astfel că așezarea elementelor chimice, pe linii și coloane, în tabelul periodic, se face conform configurației electronice a atomilor respectivi. Un exemplu al acestei reprezentări, care accentuează corelația cu structura electronică a atomilor, este ilustrat în Figura V.2.

Fiecare element este reprezentat în tabel prin simbolul său chimic și prin numărul său atomic.

Elementele aflate în tabelul periodic pe aceeași linie formează o *perioadă*, iar cele aflate pe aceeași coloană formează o *grupă*.

În tabelul din Figura V.2, liniile orizontale sunt marcate prin simbolul subpăturii exterioare, pe care de a fi ocupată cu electroni, pentru elementele de pe acea linie. Coloanele sunt marcate fiecare prin simboluri care arată configurația electronică a subpăturii exterioare pentru elementele de pe acea coloană.

Astfel, pe o coloană se găsesc elemente având *aceeași configurație electronică pe ultima subpătură*, ceea ce explică proprietățile chimice și fizice asemănătoare ale acestor elemente.

Conform configurațiilor electronice, tabelul cuprinde patru blocuri, care corespund completării subpăturilor s , p , d și f , având 2, 6, 10 și, respectiv, 14 coloane.

Acestea apar separate în reprezentarea din Figura V.2, pentru claritatea interpretării.

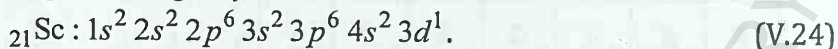
Blocul subpăturilor f este plasat sub celelalte trei, din motive evidente de reprezentare compactă a tabelului periodic. În mod riguros, conform ordonării după energie, cele 14 coloane ale acestui bloc, care corespund lantanidelor și actinidelor, elemente numite și pământuri rare, ar trebui plasate între blocul subpăturilor s și cel al subpăturilor d .

Configurația electronică a unui atom poate fi scrisă, astfel, simplu, urmărind elementul respectiv în tabelul periodic.

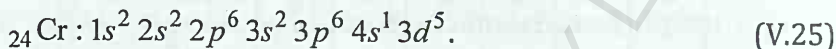
1 1s	2 He																	18 Ar	36 Kr	54 Xe	86 Rn	118 Uuo	p^6																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
3 2s	4 Be	5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne																	17 Cl	35 Br	53 I	85 At	117 Uus	p^5																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																													
11 3s	12 Mg	13 Al	14 Si	15 P	16 S																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																					</

Figura V.2.
Tabelul periodic al elementelor și configurațiile electronice ale acestora

De exemplu, configurația electronică a atomului de scandiu este



Configurațiile din tabelul periodic trebuie urmărite cu atenție, deoarece există unii atomi pentru care ultimii câțiva electroni nu se găsesc în stările anticipate prin schema descrisă. Pentru astfel de atomi, configurațiile respective sunt notate separat. De exemplu, pentru atomul de crom, în loc de $4s^2 3d^4$, apare $4s^1 3d^5$, de unde rezultă configurația



Această structură se explică prin faptul că energia de separare între unele niveluri, de exemplu, $4s$ și $3d$ în cazul ${}_{24}\text{Cr}$, este atât de mică, încât energia minimă corespunzătoare stării fundamentale a atomului rezultă prin inversarea ordinii în care sunt ocupate subpăturile. Situații similare, după cum se vede, apar și pentru alți atomi care au ultima subpătură de tip d , precum și pentru unele elemente din grupa pământurilor rare.

Pentru astfel de atomi, se vorbește, de fapt, despre multiconfigurație, starea atomului fiind descrisă cel mai bine printr-un „amestec”, în proporții determinate, de configurații electronice, în care unul sau mai mulți electroni se găsesc fie pe o subpătură, fie pe o alta, foarte apropiate în energie. Configurația notată în tabelul periodic este cea mai probabilă (îi corespunde cea mai mare fracție din „amestec”) pentru atomul respectiv.

Pe de altă parte, astfel de inversiuni nu apar niciodată pentru elemente cu ultima subpătură de tip s sau p (primele două și ultimele șase coloane din tabel), din cauza diferențelor mari de energie între orice subpătură s și subpătura p precedentă și, respectiv, între orice subpătură p și subpăturile s și d precedente.

În special, diferențele de energie între subpăturile s și subpăturile p precedente sunt foarte mari, după cum se observă și în Figura V.2, ceea ce are drept consecință importantă faptul că elementele din ultima coloană a tabelului periodic (${}_{10}\text{Ne}$, ${}_{18}\text{Ar}$, ${}_{36}\text{Kr}$, ${}_{54}\text{Xe}$ și ${}_{86}\text{Rn}$) au prima stare excitată foarte îndepărtată în energie de starea fundamentală. Aceste elemente chimice necesită energii mari pentru excitare și pentru ionizare.

Mai mult, configurația lor electronică, cu pături complete, care nu creează câmpuri externe, sau, cel puțin, pentru care valoarea medie în timp a câmpului creat este nulă (momentul cinetic rezultat al electronilor care formează pături complete este zero, ceea ce înseamnă moment magnetic nul), face foarte dificilă interacțiunea cu alți atomi pentru a forma combinații chimice.

Aceste elemente chimice au temperaturi de lichefiere și de înghețare foarte scăzute, deoarece au tendința de a „evita” condensarea în fază lichidă sau solidă.

Elementele din ultima grupă a tabelului periodic sunt numite *gaze nobile* sau *gaze inerte*.

De altfel, acesta este motivul pentru care heliul este așezat în grupa gazelor nobile, în loc să se afle pe coloana a doua a tabelului, căreia îi corespunde configurația subpăturii sale, s^2 . Primul nivel liber în atomul de heliu este tot un nivel s , astfel, prima stare excitată a acestuia are o energie foarte ridicată. În plus, în starea fundamentală atomul are o configurație cu pături complete, care nu produce câmp exterior. Heliul poate fi considerat „cel mai nobil” dintre gazele inerte, caracterizat de valori excepțional de mari ale energiilor stărilor electronice.

Este de notat, totuși, că gazele nobile nu sunt absolut inerte, acestea putând forma combinații chimice, însă foarte rar, în condiții speciale.

Configurația electronică a ultimei subpături a atomilor determină, în primul rând, *valența* elementelor chimice, care are ca rezultat formarea combinațiilor chimice.

Astfel, elementele chimice din prima coloană a tabelului, ${}_3\text{Li}$, ${}_{11}\text{Na}$, ${}_{19}\text{K}$, ${}_{37}\text{Rb}$, ${}_{55}\text{Cs}$ și ${}_{97}\text{Fr}$, formează grupa *metalelor alcaline*. Aceste elemente au valorile cele mai mici ale energiei de ionizare, deoarece conțin un singur electron slab legat pe ultima subpătură s , astfel încât se pot ioniza foarte ușor pentru a trece într-o configurație stabilă cu pături complete. Alcalinele sunt elemente foarte active chimic, având valența $+1$.

La cealaltă extremă se situează *halogenii*, elemente din penultima coloană a tabelului, ${}_9\text{F}$, ${}_{17}\text{Cl}$, ${}_{35}\text{Br}$, ${}_{53}\text{I}$ și ${}_{85}\text{At}$, cărora le lipsește un singur electron pe subpătura exterioară p pentru o configurație cu pături complete. Acești atomi au valori relativ mari ale energiei de ionizare, fiind caracterizați și printr-o puternică *afinitate electronică*. Halogenii sunt, de asemenea, elemente foarte active chimic și au valența -1 .

Configurația electronică a atomilor permite interpretarea multor proprietăți chimice și fizice ale acestora. De altfel, în tabelele periodice moderne sunt notate unele dintre aceste proprietăți.

Desigur, un tabel periodic corect trebuie să specifice *numărul atomic* și *configurația electronică a ultimei subpături*.

Una dintre proprietățile importante, notate frecvent în tabelele periodice, este *electronegativitatea*.

I ₁		I ₂		I ₃		I ₄		I ₅		I ₆		I ₇		I ₈		I ₉		I ₁₀		I ₁₁		I ₁₂		I ₁₃		I ₁₄		I ₁₅		I ₁₆		I ₁₇		I ₁₈		I ₁₉		I ₂₀		I ₂₁		I ₂₂		I ₂₃		I ₂₄		I ₂₅		I ₂₆		I ₂₇		I ₂₈		I ₂₉		I ₃₀		I ₃₁		I ₃₂		I ₃₃		I ₃₄		I ₃₅		I ₃₆		I ₃₇		I ₃₈		I ₃₉		I ₄₀		I ₄₁		I ₄₂		I ₄₃		I ₄₄		I ₄₅		I ₄₆		I ₄₇		I ₄₈		I ₄₉		I ₅₀		I ₅₁		I ₅₂		I ₅₃		I ₅₄		I ₅₅		I ₅₆		I ₅₇		I ₅₈		I ₅₉		I ₆₀		I ₆₁		I ₆₂		I ₆₃		I ₆₄		I ₆₅		I ₆₆		I ₆₇		I ₆₈		I ₆₉		I ₇₀		I ₇₁		I ₇₂		I ₇₃		I ₇₄		I ₇₅		I ₇₆		I ₇₇		I ₇₈		I ₇₉		I ₈₀		I ₈₁		I ₈₂		I ₈₃		I ₈₄		I ₈₅		I ₈₆		I ₈₇		I ₈₈		I ₈₉		I ₉₀		I ₉₁		I ₉₂		I ₉₃		I ₉₄		I ₉₅		I ₉₆		I ₉₇		I ₉₈		I ₉₉		I ₁₀₀		I ₁₀₁		I ₁₀₂		I ₁₀₃		I ₁₀₄		I ₁₀₅		I ₁₀₆		I ₁₀₇		I ₁₀₈		I ₁₀₉		I ₁₁₀		I ₁₁₁		I ₁₁₂		I ₁₁₃		I ₁₁₄		I ₁₁₅		I ₁₁₆		I ₁₁₇		I ₁₁₈		I ₁₁₉		I ₁₂₀		I ₁₂₁		I ₁₂₂		I ₁₂₃		I ₁₂₄		I ₁₂₅		I ₁₂₆		I ₁₂₇		I ₁₂₈		I ₁₂₉		I ₁₃₀		I ₁₃₁		I ₁₃₂		I ₁₃₃		I ₁₃₄		I ₁₃₅		I ₁₃₆		I ₁₃₇		I ₁₃₈		I ₁₃₉		I ₁₄₀		I ₁₄₁		I ₁₄₂		I ₁₄₃		I ₁₄₄		I ₁₄₅		I ₁₄₆		I ₁₄₇		I ₁₄₈		I ₁₄₉		I ₁₅₀		I ₁₅₁		I ₁₅₂		I ₁₅₃		I ₁₅₄		I ₁₅₅		I ₁₅₆		I ₁₅₇		I ₁₅₈		I ₁₅₉		I ₁₆₀		I ₁₆₁		I ₁₆₂		I ₁₆₃		I ₁₆₄		I ₁₆₅		I ₁₆₆		I ₁₆₇		I ₁₆₈		I ₁₆₉		I ₁₇₀		I ₁₇₁		I ₁₇₂		I ₁₇₃		I ₁₇₄		I ₁₇₅		I ₁₇₆		I ₁₇₇		I ₁₇₈		I ₁₇₉		I ₁₈₀		I ₁₈₁		I ₁₈₂		I ₁₈₃		I ₁₈₄		I ₁₈₅		I ₁₈₆		I ₁₈₇		I ₁₈₈		I ₁₈₉		I ₁₉₀		I ₁₉₁		I ₁₉₂		I ₁₉₃		I ₁₉₄		I ₁₉₅		I ₁₉₆		I ₁₉₇		I ₁₉₈		I ₁₉₉		I ₂₀₀		I ₂₀₁		I ₂₀₂		I ₂₀₃		I ₂₀₄		I ₂₀₅		I ₂₀₆		I ₂₀₇		I ₂₀₈		I ₂₀₉		I ₂₁₀		I ₂₁₁		I ₂₁₂		I ₂₁₃		I ₂₁₄		I ₂₁₅		I ₂₁₆		I ₂₁₇		I ₂₁₈		I ₂₁₉		I ₂₂₀		I ₂₂₁		I ₂₂₂		I ₂₂₃		I ₂₂₄		I ₂₂₅		I ₂₂₆		I ₂₂₇		I ₂₂₈		I ₂₂₉		I ₂₃₀		I ₂₃₁		I ₂₃₂		I ₂₃₃		I ₂₃₄		I ₂₃₅		I ₂₃₆		I ₂₃₇		I ₂₃₈		I ₂₃₉		I ₂₄₀		I ₂₄₁		I ₂₄₂		I ₂₄₃		I ₂₄₄		I ₂₄₅		I ₂₄₆		I ₂₄₇		I ₂₄₈		I ₂₄₉		I ₂₅₀		I ₂₅₁		I ₂₅₂		I ₂₅₃		I ₂₅₄		I ₂₅₅		I ₂₅₆		I ₂₅₇		I ₂₅₈		I ₂₅₉		I ₂₆₀		I ₂₆₁		I ₂₆₂		I ₂₆₃		I ₂₆₄		I ₂₆₅		I ₂₆₆		I ₂₆₇		I ₂₆₈		I ₂₆₉		I ₂₇₀		I ₂₇₁		I ₂₇₂		I ₂₇₃		I ₂₇₄		I ₂₇₅		I ₂₇₆		I ₂₇₇		I ₂₇₈		I ₂₇₉		I ₂₈₀		I ₂₈₁		I ₂₈₂		I ₂₈₃		I ₂₈₄		I ₂₈₅		I ₂₈₆		I ₂₈₇		I ₂₈₈		I ₂₈₉		I ₂₉₀		I ₂₉₁		I ₂₉₂		I ₂₉₃		I ₂₉₄		I ₂₉₅		I ₂₉₆		I ₂₉₇		I ₂₉₈		I ₂₉₉		I ₃₀₀		I ₃₀₁		I ₃₀₂		I ₃₀₃		I ₃₀₄		I ₃₀₅		I ₃₀₆		I ₃₀₇		I ₃₀₈		I ₃₀₉		I ₃₁₀		I ₃₁₁		I ₃₁₂		I ₃₁₃		I ₃₁₄		I ₃₁₅		I ₃₁₆		I ₃₁₇		I ₃₁₈		I ₃₁₉		I ₃₂₀		I ₃₂₁		I ₃₂₂		I ₃₂₃		I ₃₂₄		I ₃₂₅		I ₃₂₆		I ₃₂₇		I ₃₂₈		I ₃₂₉		I ₃₃₀		I ₃₃₁		I ₃₃₂		I ₃₃₃		I ₃₃₄		I ₃₃₅		I ₃₃₆		I ₃₃₇		I ₃₃₈		I ₃₃₉		I ₃₄₀		I ₃₄₁		I ₃₄₂		I ₃₄₃		I ₃₄₄		I ₃₄₅		I ₃₄₆		I ₃₄₇		I ₃₄₈		I ₃₄₉		I ₃₅₀		I ₃₅₁		I ₃₅₂		I ₃₅₃		I ₃₅₄		I ₃₅₅		I ₃₅₆		I ₃₅₇		I ₃₅₈		I ₃₅₉		I ₃₆₀		I ₃₆₁		I ₃₆₂		I ₃₆₃		I ₃₆₄		I ₃₆₅		I ₃₆₆		I ₃₆₇		I ₃₆₈		I ₃₆₉		I ₃₇₀		I ₃₇₁		I ₃₇₂		I ₃₇₃		I ₃₇₄		I ₃₇₅		I ₃₇₆		I ₃₇₇		I ₃₇₈		I ₃₇₉		I ₃₈₀		I ₃₈₁		I ₃₈₂		I ₃₈₃		I ₃₈₄		I ₃₈₅		I ₃₈₆		I ₃₈₇		I ₃₈₈		I ₃₈₉		I ₃₉₀		I ₃₉₁		I ₃₉₂		I ₃₉₃		I ₃₉₄		I ₃₉₅		I ₃₉₆		I ₃₉₇		I ₃₉₈		I ₃₉₉		I ₄₀₀		I ₄₀₁		I ₄₀₂		I ₄₀₃		I ₄₀₄		I ₄₀₅		I ₄₀₆		I ₄₀₇		I ₄₀₈		I ₄₀₉		I ₄₁₀		I ₄₁₁		I ₄₁₂		I ₄₁₃		I ₄₁₄		I ₄₁₅		I ₄₁₆		I ₄₁₇		I ₄₁₈		I ₄₁₉		I ₄₂₀		I ₄₂₁		I ₄₂₂		I ₄₂₃		I ₄₂₄		I ₄₂₅		I ₄₂₆		I ₄₂₇		I ₄₂₈		I ₄₂₉		I ₄₃₀		I ₄₃₁		I ₄₃₂		I ₄₃₃		I ₄₃₄		I ₄₃₅		I ₄₃₆		I ₄₃₇		I ₄₃₈		I ₄₃₉		I ₄₄₀		I ₄₄₁		I ₄₄₂		I ₄₄₃		I ₄₄₄		I ₄₄₅		I ₄₄₆		I ₄₄₇		I ₄₄₈		I ₄₄₉		I ₄₅₀		I ₄₅₁		I ₄₅₂		I ₄₅₃		I ₄₅₄		I ₄₅₅		I ₄₅₆		I ₄₅₇		I ₄₅₈		I ₄₅₉		I ₄₆₀		I ₄₆₁		I ₄₆₂		I ₄₆₃		I ₄₆₄		I ₄₆₅		I ₄₆₆		I ₄₆₇		I ₄₆₈		I ₄₆₉		I ₄₇₀		I ₄₇₁		I ₄₇₂		I ₄₇₃		I ₄₇₄		I ₄₇₅		I ₄₇₆		I ₄₇₇		I ₄₇₈		I ₄₇₉		I ₄₈₀		I ₄₈₁		I ₄₈₂		I ₄₈₃		I ₄₈₄		I ₄₈₅		I ₄₈₆		I ₄₈₇		I ₄₈₈		I ₄₈₉		I ₄₉₀		I ₄₉₁		I ₄₉₂		I ₄₉₃		I ₄₉₄		I ₄₉₅		I ₄₉₆		I ₄₉₇		I ₄₉₈		I ₄₉₉		I ₅₀₀		I ₅₀₁		I ₅₀₂		I ₅₀₃		I ₅₀₄		I ₅₀₅		I ₅₀₆		I ₅₀₇		I ₅₀₈		I ₅₀₉		I ₅₁₀		I ₅₁₁		I ₅₁₂		I ₅₁₃		I ₅₁₄		I ₅₁₅		I ₅₁₆		I ₅₁₇		I ₅₁₈		I ₅₁₉		I ₅₂₀		I ₅₂₁		I ₅₂₂		I ₅₂₃		I ₅₂₄		I ₅₂₅		I ₅₂₆		I ₅₂₇		I ₅₂₈		I ₅₂₉		I ₅₃₀		I ₅₃₁		I ₅₃₂		I ₅₃₃		I ₅₃₄		I ₅₃₅		I ₅₃₆		I ₅₃₇		I ₅₃₈		I ₅₃₉		I ₅₄₀		I ₅₄₁		I ₅₄₂		I ₅₄₃		I ₅₄₄		I ₅₄₅		I ₅₄₆		I ₅₄₇		I ₅₄₈		I ₅₄₉		I ₅₅₀		I ₅₅₁		I ₅₅₂		I ₅₅₃		I ₅₅₄		I ₅₅₅		I ₅₅₆		I ₅₅₇		I ₅₅₈		I ₅₅₉		I ₅₆₀		I ₅₆₁		I ₅₆₂		I ₅₆₃		I ₅₆₄		I ₅₆₅		I ₅₆₆		I ₅₆₇		I ₅₆₈		I ₅₆₉		I ₅₇₀		I ₅₇₁		I ₅₇₂		I ₅₇₃		I ₅₇₄		I ₅₇₅		I ₅₇₆		I ₅₇₇		I ₅₇₈		I ₅₇₉		I ₅₈₀		I ₅₈₁		I ₅₈₂		I ₅₈₃		I ₅₈₄		I ₅₈₅		I ₅₈₆		I ₅₈₇		I ₅₈₈		I ₅₈₉		I ₅₉₀		I ₅₉₁		I ₅₉₂		I ₅₉₃		I ₅₉₄		I ₅₉₅		I ₅₉₆		I ₅₉₇		I ₅₉₈		I ₅₉₉		I ₆₀₀		I ₆₀₁		I ₆₀₂		I ₆₀₃		I ₆₀₄		I ₆₀₅		I ₆₀₆		I ₆₀₇		I ₆₀₈		I ₆₀₉		I ₆₁₀		I ₆₁₁		I ₆₁₂		I ₆₁₃		I ₆₁₄		I ₆₁₅		I ₆₁₆		I ₆₁₇		I ₆₁₈		I ₆₁₉		I ₆₂₀		I ₆₂₁		I ₆₂₂		I ₆₂₃		I ₆₂₄		I ₆₂₅		I ₆₂₆		I ₆₂₇		I ₆₂₈		I ₆₂₉		I ₆₃₀		I ₆₃₁		I ₆₃₂		I ₆₃₃		I ₆₃₄		I ₆₃₅		I ₆₃₆		I ₆₃₇		I ₆₃₈		I ₆₃₉		I ₆₄₀		I ₆₄₁		I ₆₄₂		I ₆₄₃		I ₆₄₄		I ₆₄₅		I ₆₄₆		I ₆₄₇		I ₆₄₈		I ₆₄₉		I ₆₅₀		I ₆₅₁		I ₆₅₂		I ₆₅₃		I ₆₅₄		I ₆₅₅		I ₆₅₆		I ₆₅₇		I ₆₅₈		I ₆₅₉		I ₆₆₀		I ₆₆₁		I ₆₆₂		I ₆₆₃		I ₆₆₄		I ₆₆₅		I ₆₆₆		I ₆₆₇		I ₆₆₈		I ₆₆₉		I ₆₇₀		I ₆₇₁		I ₆₇₂		I ₆₇₃		I ₆₇₄		I ₆₇₅		I ₆₇₆		I ₆₇₇		I ₆₇₈		I ₆₇₉		I ₆₈₀		I ₆₈₁		I ₆₈₂		I ₆₈₃		I ₆₈₄		I ₆₈₅		I ₆₈₆		I ₆₈₇		I ₆₈₈		I ₆₈₉		I ₆₉₀		I ₆₉₁		I ₆₉₂		I ₆₉₃		I ₆₉₄		I ₆₉₅		I ₆₉₆		I ₆₉₇		I ₆₉₈		I ₆₉₉		I ₇₀₀		I ₇₀₁		I ₇₀₂		I ₇₀₃		I ₇₀₄		I ₇₀₅		I ₇₀₆		I ₇₀₇		I ₇₀₈		I ₇₀₉		I ₇₁₀		I ₇₁₁		I ₇₁₂		I ₇₁₃		I ₇₁₄		I ₇₁₅		I ₇₁₆		I ₇₁₇		I ₇₁₈		I ₇₁₉		I ₇₂₀		I ₇₂₁		I ₇₂₂		I ₇₂₃		I ₇₂₄		I ₇₂₅		I ₇₂₆		I ₇₂₇		I ₇₂₈		I ₇₂₉		I ₇₃₀		I ₇₃₁		I ₇₃₂		I ₇₃₃		I ₇₃₄		I ₇	
----------------	--	----------------	--	----------------	--	----------------	--	----------------	--	----------------	--	----------------	--	----------------	--	----------------	--	-----------------	--	-----------------	--	-----------------	--	-----------------	--	-----------------	--	-----------------	--	-----------------	--	-----------------	--	-----------------	--	-----------------	--	-----------------	--	-----------------	--	-----------------	--	-----------------	--	-----------------	--	-----------------	--	-----------------	--	-----------------	--	-----------------	--	-----------------	--	-----------------	--	-----------------	--	-----------------	--	-----------------	--	-----------------	--	-----------------	--	-----------------	--	-----------------	--	-----------------	--	-----------------	--	-----------------	--	-----------------	--	-----------------	--	-----------------	--	-----------------	--	-----------------	--	-----------------	--	-----------------	--	-----------------	--	-----------------	--	-----------------	--	-----------------	--	-----------------	--	-----------------	--	-----------------	--	-----------------	--	-----------------	--	-----------------	--	-----------------	--	-----------------	--	-----------------	--	-----------------	--	-----------------	--	-----------------	--	-----------------	--	-----------------	--	-----------------	--	-----------------	--	-----------------	--	-----------------	--	-----------------	--	-----------------	--	-----------------	--	-----------------	--	-----------------	--	-----------------	--	-----------------	--	-----------------	--	-----------------	--	-----------------	--	-----------------	--	-----------------	--	-----------------	--	-----------------	--	-----------------	--	-----------------	--	-----------------	--	-----------------	--	-----------------	--	-----------------	--	-----------------	--	-----------------	--	-----------------	--	-----------------	--	-----------------	--	-----------------	--	-----------------	--	-----------------	--	-----------------	--	-----------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	------------------	--	----------------	--

Electronegativitatea este determinată de tendința atomilor de a forma ioni pozitivi sau negativi pentru a ajunge la configurații stabile, de tip gaz nobil, și intervine în formarea legăturilor chimice între atomi. De asemenea, se corelează direct cu proprietățile electrice ale moleculelor, formate prin legături chimice între atomi, și permite „compararea” atomilor între ei.

Figura V.3 prezintă, ca exemplu, o variantă a unui tabel periodic modern, în care detaliile legate de interpretarea fizică nu mai sunt scoase în evidență. În plus, conform convenției generale, configurația electronică este notată în ordinea crescătoare a numărului cuantic n . Desigur, această notație nu are nicio legătură cu ordonarea după energie a subpăturilor.

- ◆ Dintre elementele chimice cuprinse în tabelul periodic, numai elementele cu $Z \leq 92$ sunt elemente naturale, unde $Z = 92$ corespunde atomului de uraniu ${}_{92}\text{U}$. Elementele cu $Z > 92$, așa-numite *transactinide* sau *transuraniene*, sunt elemente artificiale.
- ◆ În tabelul din Figura V.3 sunt notate elemente chimice până la $Z = 118$, care este cel mai greu element sintetizat până în prezent. În principiu, conform datelor IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), se consideră că cele mai grele elemente care ar putea fi sintetizate ar avea Z în jurul valorii 190, aceasta fiind valoarea limită aproximativă care asigură stabilitatea unui nucleu cu Z protoni (pentru a se omologa existența unui nuclid cu Z nou, trebuie ca acea specie să aibă un timp de viață minim $\sim 10^{-14}$ s).

Cuvântul-cheie asociat tabelului periodic este, așadar, *periodicitatea*. Elementele chimice au proprietăți fizice și chimice care variază continuu, odată cu creșterea lui Z , de-a lungul unei perioade, dar trecerea de la o perioadă la alta se face în salt, cu revenirea la proprietățile caracteristice fiecărei grupe de elemente chimice.

V.3. Spectre de radiație X

O confirmare a modelului atomilor cu mai mulți electroni o constituie și spectrele de radiație X. Conform descrierii din Capitolul I, spectrul obținut într-un tub de radiație X, în urma interacțiunii unui fascicul de electroni de energie foarte ridicată (tipic $10^4 - 10^6$ eV) cu o țintă (anticatod), constă dintr-un spectru de linii, suprapus peste un spectru continuu (Figura I.8).

Spectrul continuu se datorează procesului de frânare a electronilor prin interacțiunea cu nucleeele atomilor din materialul țintei, fiind cunoscut drept *radiație de frânare*. Profilul spectrului continuu depinde, în principal, de energia fasciculului de electroni.

În schimb, profilul spectrului de linii, cunoscut drept *spectru caracteristic*, este caracteristic atomilor substanței din care este constituit anticatodul, frecvențele liniilor fiind în corelație cu energiile nivelurilor (subpăturilor) atomului.

Spectrele de radiație X prezintă un foarte mare interes practic, fiind utilizate în aplicații tehnologice și științifice. Spectrele de radiație X prezintă și interes teoretic, putând fi utilizate pentru a obține informații asupra energiei electronilor de pe subpăturile interioare ale atomilor.

La emisia radiației X caracteristice, electronii incidenți, care pătrund printre atomii substanței din care este confecționat anticatodul, trec la diferite distanțe față de electronii aflați pe *păturile interioare* ale atomilor respectivi. Prin interacțiuni coulombiene între un electron foarte rapid din fascicul și un electron al atomului, acesta din urmă poate căpăta suficientă energie pentru a fi scos, de pe nivelul de energie de legătură foarte mare pe care se află, în afara atomului. Procesul conduce la excitarea atomului pe o stare de energie foarte înaltă, deoarece unul dintre electronii săi puternic legați lipsește (energii de legătură de ordinul $10^4 - 10^5$ eV). Atomul revine, în final, în starea fundamentală, prin emisia unui spectru constituit din fotoni de energie foarte mare (și, astfel, frecvență foarte mare).

Interacțiunea dintre un electron din fascicul și un electron de pe subpătura exterioară a unui atom, care este relativ slab legat în atom, conduce la excitarea atomului într-o stare de energie joasă și la producerea spectrului optic. Energiile implicate în producerea spectrelor optice sunt de ordinul a câțiva eV, până la cel mult 10–20 eV (pentru gazele nobile).

Spectrele caracteristice de radiație X sunt în bună concordanță cu rezultatele teoriei Hartree și cu modelul general acceptat pentru atomii cu mai mulți electroni.

De exemplu, se consideră că un electron este scos inițial de pe subpătura $1s$ a unui atom.

În prima etapă a procesului de dezexcitare, care are loc foarte rapid după excitarea atomului, un electron aflat pe una dintre subpăturile de energie mai mică decât $1s$ se poate dezexcita pe subpătura $1s$, pe care există o vacanță. Acesta poate fi, de exemplu, un electron de pe subpătura $2p$.

În urma procesului, atomul rămâne tot într-o stare excitată, dar de energie considerabil redusă (deoarece energia de legătură pe subpătura $2p$ este semnificativ mai mică decât cea de pe $1s$). Conservarea energiei se respectă prin emisia unui foton, de energie egală cu diferența de energie între cele două stări excitate ale atomului, adică, în exemplul de față, cu diferența între energiile stărilor $1s$ și $2p$.

Urmează o succesiune de pași de dezexcitare, în care vacanța de pe $2p$ poate fi ocupată, de exemplu, de un electron de pe $3d$, ceea ce lasă o vacanță pe $3d$, iar aceasta poate fi ocupată de un electron de pe $4p$ etc.

La fiecare tranziție, vacanța trece pe o subpătură de energie mai mică, tinzând să ajungă, în final, pe subpătura cu cea mai mică energie din atom. În finalul acestui proces, vacanța este ocupată de electronul scos inițial de pe subpătura $1s$, sau, mai frecvent, de un alt electron al unui atom din anod. Astfel, în final, atomul este neutru și se află în starea fundamentală.

Datorită modului în care are loc procesul, liniile dintr-un spectru de radiație X caracteristic se grupează în serii spectrale. Astfel, dacă inițial se creează o vacanță pe nivelul $1s$, aceasta poate fi ocupată de un electron de pe *oricare* dintre nivelurile următoare, încât se emit linii spectrale corespunzătoare *tuturor* tranzițiilor de pe nivelurile superioare pe nivelul $1s$, iar acestea constituie o serie spectrală. Același raționament este valabil pentru orice nivel al atomului.

O notație uzuală în discuția spectrelor de radiație X, care apare, uneori, și în tabelul periodic al elementelor, folosește simboluri cu majusculă din alfabetul latin, asociate valorilor numărului cuantic n , conform schemei din Tabelul V.2.

Atunci, toate tranzițiile pe nivelul K produc liniile așa-numitei serii K , unde K_{α} corespunde tranziției de pe nivelul L , K_{β} tranziției de pe M etc. Toate tranzițiile pe nivelul L produc liniile seriei L etc.

Tabel V.2. Notății spectroscopice în spectrele de radiație X, în funcție de valorile numărului cuantic n

n	1	2	3	4	5	...
Notație	K	L	M	N	O	...

Lungimea de undă a liniilor radiației X este de ordinul Å. Acesta este ordinul de mărime al unei molecule tipice sau al distanței dintre atomi sau molecule în cristale. De aceea, radiația X este folosită în experimente de difracție pentru studiul structurii moleculelor sau cristalelor.

Una dintre caracteristicile remarcabile ale spectrelor de radiație X este faptul că frecvența și lungimea de undă a liniilor variază *uniform* de la un element la altul, spre deosebire de spectrele optice ale atomilor, în care apar variații accentuate de la un element la următorul. Aceasta se datorează faptului că la emisia spectrelor de radiație X participă electronii de pe păturile interioare ale atomilor. Energia electronilor de pe aceste pături crește uniform cu creșterea numărului atomic Z , datorită creșterii sarcinii nucleare, și nu este afectată de modificarea periodică a numărului de electroni de pe pătura exterioară, implicați în obținerea spectrelor optice.

Regularitatea spectrelor de radiație X a fost observată, pentru prima dată, de Moseley. În 1913, acesta a făcut măsurători experimentale asupra spectrelor de radiație X și a obținut date privind lungimea de undă a liniei K_α pentru o serie de elemente chimice. Valorile lungimii de undă măsurate au fost approximate, în limita erorilor experimentale, prin formula empirică

$$\frac{1}{\lambda} \approx C(Z - a)^2, \quad (\text{V.26})$$

unde C este o constantă, având valoarea aproximativ egală cu constanta Rydberg, iar a este o constantă, având valoarea aproximativ între 1 și 2.

Această relație poate fi scrisă și sub forma

$$\sqrt{\frac{1}{\lambda}} \approx C^{1/2}(Z - a), \quad (\text{V.27})$$

care arată că $\sqrt{\frac{1}{\lambda}}$ depinde liniar de numărul atomic Z .

Moseley a interpretat formula (V.27) pe baza modelului Bohr, elaborat chiar înainte de măsurătorile sale experimentale. Moseley a utilizat formula lui Bohr

$$E_n = \frac{Z^2}{n^2} E_H, \quad (\text{V.28})$$

adaptând-o în forma

$$E_n = \frac{Z_n^2}{n^2} E_H, \quad (\text{V.29})$$

pentru a descrie prin Z_n , în loc de Z , ecranarea nucleului de către electroni în atomul cu mai mulți electroni.

Argumentul său este corect, fiind analog cu descrierea din teoria Hartree, însă el a considerat că electronii se deplasează în atom pe orbite definite, de tipul celor din modelul Bohr, astfel încât a obținut $Z_1 \approx Z - 1$ în loc de $Z_1 \approx Z - 2$, așa cum rezultă în teoria Hartree pentru sarcina efectivă a nivelului $n=1$.

Studiul efectuat de Moseley a adus una dintre primele confirmări ale aplicabilității modelului Bohr, constituind un pas important în dezvoltarea fizicii cuantice.

Formula empirică (V.19) permite determinarea numărului atomic Z , stabilind, în acest mod, o corelație clară între sarcina nucleară a unui atom și poziția sa în tabelul periodic al elementelor. De exemplu, a fost determinat în acest fel că numărul atomic al elementului $_{27}\text{Co}$ este mai mic cu o unitate decât cel al elementului $_{28}\text{Ni}$, deși masa atomică a cobaltului este mai mare decât a nichelului, așa cum se observă în tabelul periodic din Figura V.3.

S-a demonstrat, de asemenea, că din tabelul periodic cunoscut la acea vreme, lipseau elementele chimice cu $Z=43, 61, 72$ și 75 , acestea fiind descoperite ulterior.

LEGĂTURA CHIMICĂ. STRUCTURA MOLECULEI

VI.1. Proprietăți generale ale legăturii chimice

①

În descrierea clasică, o moleculă este definită drept cea mai mică parte a substanței care păstrează proprietățile chimice ale acesteia.

Molecula este însă un sistem atomic complex, care poate fi descris corect numai în cadrul teoriei cuantice. Datorită complexității sistemului, descrierea folosește metode aproximative.

Din punct de vedere al fizicii moderne, molecula reprezintă un sistem atomic, rezultat prin combinarea a cel puțin doi atomi, care prezintă o anumită stabilitate atât timp cât condițiile externe nu depășesc limite stabile.

Există două concepte de bază de reprezentare a legăturii chimice și a moleculei, cărora le corespund cele două metode aproximative principale de studiu al moleculelor.

Unul dintre cele două concepte descrie molecula ca un sistem stabil format din cel puțin două nuclee și electroni. În această reprezentare, constituenții atomici ai moleculei își pierd identitatea în combinația chimică. Electronii din moleculă sunt supuși câmpului electric rezultat creat de către toate nucleele. Metoda care utilizează acest concept, cunoscută sub acronimul LCAO (acronimul provine de la denumirea în engleză a metodei, "Linear Combinations of Atomic Orbitals"), descrie stările electronilor din moleculă prin funcții de undă, așa-numiții orbitali moleculari, în mod asemănător cu descrierea făcută în cazul atomilor cu ajutorul orbitalilor atomici. Orbitalii moleculari se obțin prin combinații liniare ale orbitalilor atomici, adică ale funcțiilor de undă ale electronilor în atomii izolați.

Al doilea concept corespunde mai bine imaginii tradiționale privind actul chimic; descriind molecula ca un sistem stabil, rezultat prin asocierea a doi sau mai mulți atomi. În această reprezentare, constituenții atomici ai moleculei își păstrează identitatea, în cea mai mare măsură, în combinația chimică. Metoda care folosește acest concept este metoda legăturilor de valență sau metoda perechilor de electroni.

Ambele reprezentări sunt utile și direct aplicabile pentru anumite cazuri. De cele mai multe ori însă, structura și proprietățile moleculei sunt descrise cel mai bine printr-o combinație a celor două reprezentări, fiind necesară utilizarea ambelor metode, iar uneori și a altora, care nu sunt prezentate aici, pentru a descrie complet o moleculă.

Ambele metode demonstrează că formarea legăturii chimice se datorează acumulării de sarcină negativă (electroni) între nuclee. Între nuclee, trebuie să se găsească, cu cea mai mare probabilitate, suficienți electroni pentru a compensa respingerea electrostatică dintre acestea.

La formarea moleculei, electronii de pe păturile interioare ale atomilor care intră în combinația chimică, complet ocupate și caracterizate prin energii de legătură foarte mari, sunt foarte puțin perturbați. Modificarea funcțiilor de undă și a energiilor acestor electroni este neglijabilă.

În schimb, electronii de pe ultimele subpături, care sunt cel mai slab legați în atom, sunt puternic perturbați, iar funcțiile de undă ale acestora se modifică de manieră importantă.

Interacțiunea electronilor de pe ultimele subpături cu nucleele conduce la formarea legăturilor chimice între atomi.

Condiția de formare a legăturii chimice este ca energia totală a sistemului să scadă atunci când constituenții acestuia se apropie, astfel încât energia sistemului legat să fie mai mică decât suma energiilor constituenților separați.

De altfel, numai în acest caz se poate folosi termenul de *sistem legat* și se poate defini *energia de legătură* a moleculei.

Dacă o moleculă reprezintă un sistem legat, stabil, acesteia trebuie să i se transfere energie din exterior pentru a o *disocia*, adică pentru a separa constituenții săi atomici.

Aceasta înseamnă că energia totală a constituenților atomici ai unei molecule, aflați la distanță mică unii de ceilalți, este mai mică decât energia totală a acestora, atunci când sunt separați la distanță foarte mare (distanță suficient de mare încât să nu interacționeze).

Conceptul de *legătură chimică* poate fi explicat direct folosind diagrama energiei stărilor electronice ale moleculei biatomice. Molecula biatomică este cea mai simplă moleculă, rezultată prin combinația chimică a doi atomi, fiind constituită din două nuclee și electroni.

Curbele de energie ale stărilor legate (stabile) și nelegate (instabile) ale moleculei biatomice au profilul general din Figura VI.1, unde reprezentarea se face în funcție de distanța de separare internucleară R , deoarece energia de interacțiune între particulele încărcate ale celor doi atomi depinde de distanța de separare între aceștia.

Cei doi constituenți atomici ai moleculei biatomice, notați A și B , pot fi atomi neutri și/sau ionizați (ioni pozitivi sau negativi A^+ , A^- , B^+ sau B^-). Desigur, acest lucru este valabil pentru orice moleculă.

Astfel, pentru distanțe de separare suficient de mari, nu există interacțiuni între particulele încărcate ale celor doi atomi, electronii fiecărui atom fiind legați de un singur nucleu. Energia totală a sistemului, notată simbolic E_∞ (adică energia corespunzătoare unei separații între atomi $R \rightarrow \infty$), este egală cu suma energiilor celor doi constituenți (energiile electronice asociate electronilor de pe ultimul nivel al celor doi atomi), sub forma generală

$$E_\infty = E_A + E_B. \quad (VI.1)$$

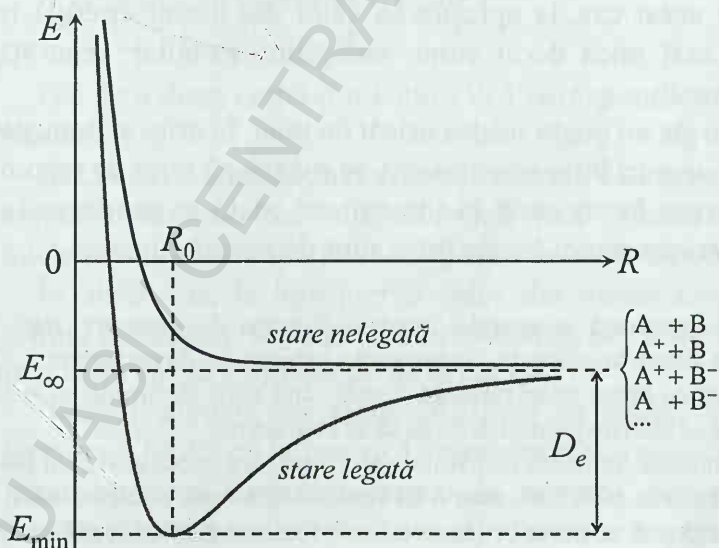


Figura VI.1.

Curbe de energie ale stărilor electronice legate și nelegate ale moleculei biatomice

Odată cu scăderea distanței de separare R , în sistem acționează forțe de interacțiune între particulele încărcate ale celor doi atomi, care cresc în intensitate pe măsură ce atomii se apropie unul de altul. Pentru ca energia totală să scadă, este necesar ca forțele de atracție, cărora le corespunde o energie negativă (semnul „-”), să domine forțele de respingere, cărora le corespunde o energie pozitivă (semnul „+”).

Interacțiunea cu cea mai mare intensitate este cea dintre nuclee, datorită sarcinii mari a acestora. Respingerea electrostatică dintre nuclee, care se intensifică odată cu scăderea lui R , trebuie compensată de către forțele de atracție dintre nuclee și electroni.

Atunci când în sistem domină forțele de atracție, exercitate de către nuclee asupra electronilor, energia datorată acestora, având semnul „-”, duce la scăderea energiei totale.

Pentru ca atomii să formeze o legătură, este necesar, așadar, ca electronii de pe ultima pătură a celor doi atomi (sau măcar suficient de mulți dintre aceștia), să fie puternic legați de *ambele nuclee*, astfel încât forțele de atracție să crească în intensitate. Aceasta se realizează atunci când distribuția spațială a acestor electroni în moleculă corespunde situării lor, cu cea mai mare probabilitate, în regiuni favorabile unor forțe de atracție puternice exercitate de către ambele nuclee. Regiunea favorabilă este, desigur, regiunea centrală a moleculei, adică regiunea dintre nuclee. În acest caz, la apropierea celor doi atomi energia totală scade și devine mai mică decât suma energiilor atomilor separați, iar legătura se formează.

Desigur, energia nu poate scădea oricât de mult. În orice sistem, pentru distanțe suficient de mici între constituenți, se manifestă forțe de respingere puternice, care cresc foarte mult în intensitate odată cu scăderea lui R , astfel că energia crește rapid. Aceste forțe sunt de natură cuantică.

- ♦ Creșterea foarte puternică a energiei pentru distanțe de separare mici între constituenții unui sistem atomic este o consecință a principiului de excluziune. Atomii unei molecule încep să se respingă atunci când norii electronici ai acestora, considerați ca având distribuție sferică, încep să se suprapună. Principiul de excluziune limitează numărul de electroni care se pot găsi pe o pătură a unui atom. La formarea moleculei, atomii își completează toate păturile, astfel încât orice electroni adiționali ar putea ocupa numai stări de energie mai înaltă decât cele deja existente. În consecință, atunci când distanța interatomică este redusă, păturile electronice nu se pot suprapune și, conform principiului de excluziune, electronii trebuie să se redistribuie pentru a ocupa stări de energie mai înaltă, care sunt singurele posibile, astfel încât energia totală a moleculei începe să crească.

Atunci când atomii se atrag reciproc, dacă se află la distanțe relativ mari, și se resping, dacă se află la distanțe suficient de mici, există o distanță de separare, numită *distanță de separare internucleară de echilibru*, notată R_0 , pentru care *energia totală a sistemului este minimă*.

- ◆ Conceptul general folosit este cel de *configurație de echilibru*. Configurația de echilibru este configurația spațială a nucleelor (pozițiile în spațiu ale nucleelor dintr-o moleculă, unele față de altele), pentru care energia totală a moleculei este minimă.

Din acest motiv, profilul general al curbelor de energie pentru un sistem legat este de tip *groapă de potențial*, așa cum arată Figura VI.1.

Curbele de energie asociate stărilor legate (stabile) ale moleculei biatomice definesc, astfel, doi parametri importanți ai moleculei. Aceștia sunt *distanța de separare internucleară de echilibru* R_0 , corespunzătoare *energiei minime a sistemului* $E_{\min}$, și *energia de disociere* D_e (indicele „e” este adăugat pentru claritatea notației, deoarece D_e este energia de disociere corespunzătoare unei stări electronice date).

Energia de disociere este egală cu *energia de legătură* a moleculei, adică *energia care trebuie transferată moleculei, aflată în starea de energie minimă, pentru a o separa în constituenții săi, atomi sau ioni*.

În corelație cu Figura VI.1, rezultă

$$D_e = |E_{leg}| = E_{\infty} - E_{\min} \quad (\text{VI.2})$$

Cea de a doua curbă din Figura VI.1 corespunde unei stări instabile a moleculei.

Dacă distribuția spațială a electronilor nu este favorabilă interacțiunii cu ambele nuclee din moleculă, electronii fiecărui atom rămân legați numai de nucleul atomului respectiv, iar *legătura nu se formează*.

În acest caz, la apropierea celor doi atomi energia totală crește continuu, din cauza respingerii dintre nuclee, și nu trece printr-un minim pentru nicio valoare a distanței de separare.

Desigur, această descriere constituie un model adecvat conceptului de *formare a legăturii*. În practică, formarea moleculelor din atomi separați se poate urmări controlat numai în condiții experimentale speciale (interacțiunea fasciculelor de atomi). Pe cale experimentală se poate evidenția direct disocierea moleculelor, adică procesul invers celui descris, și se pot trasa, astfel, curbele de energie electronică.

Descrierea făcută pentru molecula biatomică poate fi generalizată, fiind valabilă, în metoda legăturilor de valență, pentru legături chimice individuale în molecule complexe (molecule formate din mai mulți atomi).

În general, *pentru ca o combinație chimică între mai mulți atomi să fie stabilă, este necesar ca suficient de mulți electroni să fie legați de mai multe nuclee din moleculă.*

- ◆ Legăturile formate între sisteme atomice (atomi, molecule) se clasifică în două categorii, cărora le corespund mecanisme și energii de legătură diferite.

Legăturile primare sau legăturile principale sau legăturile chimice se formează între atomi, prin interacțiunea electronilor de pe ultima pătură cu nucleele, fiind legături puternice, cu energii de ordinul $1-10 \text{ eV}$ / legătură (acesta este și ordinul de mărime al energiei de legătură a electronilor de pe ultima pătură a atomilor). Legăturile chimice determină existența moleculelor finite, stabile, cu proprietăți bine definite.

Legăturile secundare sau legăturile intermoleculare se formează între grupuri de atomi sau molecule, pe baza interacțiunilor între momentele de dipol electric ale moleculelor (momente permanente și/sau induse) și a legăturilor de hidrogen. La nivel individual, legăturile intermoleculare sunt mult mai slabe decât legăturile chimice, având energii de ordinul $10^{-2} - 10^{-1} \text{ eV}$ / legătură, dar sunt la fel de importante ca legăturile din prima categorie, stabilind energia de coeziune a substanțelor, care determină foarte multe proprietăți ale acestora.

- ◆ În tratarea clasică, legăturile chimice se împart în legături ionice, covalente și metalice. Această clasificare se utilizează și în prezent, datorită aspectului său practic. Orice legătură chimică se explică însă riguros numai pe baza teoriei cuantice.

VI.2. Valența elementelor chimice în metoda perechilor de electroni

Proprietatea atomilor de a se combina între ei, formând molecule, este descrisă cu ajutorul noțiunii de *valență*. Fiecare atom are o anumită valență, iar la combinarea atomilor, valențele acestora se saturează reciproc.

Aceasta înseamnă că un atom formează un număr de legături chimice egal cu valența sa.

Valența unui atom se corelează cu stările de spin ale sistemului de doi electroni. Un sistem de doi electroni se poate afla în două stări de spin, reprezentate simbolic

$$\begin{array}{ll} \uparrow\uparrow & \text{sistem de doi electroni cu spini paraleli,} \\ \uparrow\downarrow & \text{sistem de doi electroni cu spini antiparaleli,} \end{array} \quad (\text{VI.3})$$

unde săgețile sunt simboluri asociate proiecției spinului după axa z .

Metoda legăturilor de valență, numită și metoda perechilor de electroni, arată că formarea unei legături chimice între doi atomi se datorează formării unei perechi de electroni cu spini antiparaleli $\uparrow\downarrow$ între cei doi atomi. Fiecare atom participă la legătură cu un electron, iar cei doi electroni sunt „puși în comun” de către cei doi atomi (în moleculă, cei doi electroni „aparțin” ambilor atomi).

Rezultă, astfel, că un atom poate forma legături chimice numai cu electronii săi cu spin necompensat, adică acei electroni de pe ultimele subpături care nu au fost deja obligați, datorită principiului de excluziune, să formeze perechi $\uparrow\downarrow$ cu alți electroni de pe aceeași subpătură.

În această metodă, așadar, valența unui atom este egală cu numărul electronilor săi cu spin necompensat.

Orientarea spinilor electronilor unui atom poate fi stabilită cunoscând configurația electronică a atomului și aplicând principiul de excluziune și regula lui Hund.

O subpătură electronică $n[l]$ se completează, conform principiului de excluziune, cu $2(2l+1)$ electroni. Jumătate dintre aceștia, adică $2l+1$ electroni, au spinul cu o orientare ($m_s = \frac{1}{2}$), iar cealaltă jumătate, adică ceilalți $2l+1$ electroni, au spin cu orientare opusă ($m_s = -\frac{1}{2}$).

Regula lui Hund arată că la completarea subpăturilor cu electroni, primii $2l+1$ electroni ocupă întâi toate stările posibile cu spini de aceeași orientare, și apoi următorii electroni „completează” celelalte stări, cu spini opuși cu primii $2l+1$ electroni, formând, astfel, perechi $\uparrow\downarrow$ pe aceeași subpătură. Acest aranjament conduce la configurația electronică de energie minimă într-un sistem cu mai mulți electroni.

Electronii dintr-un atom care nu formează perechi $\uparrow\downarrow$ sunt electroni cu spin necompensat. Electronii cu spin necompensat sunt electroni de valență.

Electronii aflați în perechi $\uparrow\downarrow$ sunt electroni neparticipanți la legătură. Aceștia din urmă, deși nu contribuie la formarea legăturii chimice, au un rol important în determinarea structurii spațiale a moleculelor.

Prin această metodă se poate stabili valența atomilor, reprezentând, convențional, orientarea spinilor electronilor pe diagramele energetice ale orbitalilor atomici, cum sunt cele din Figura VI.2.

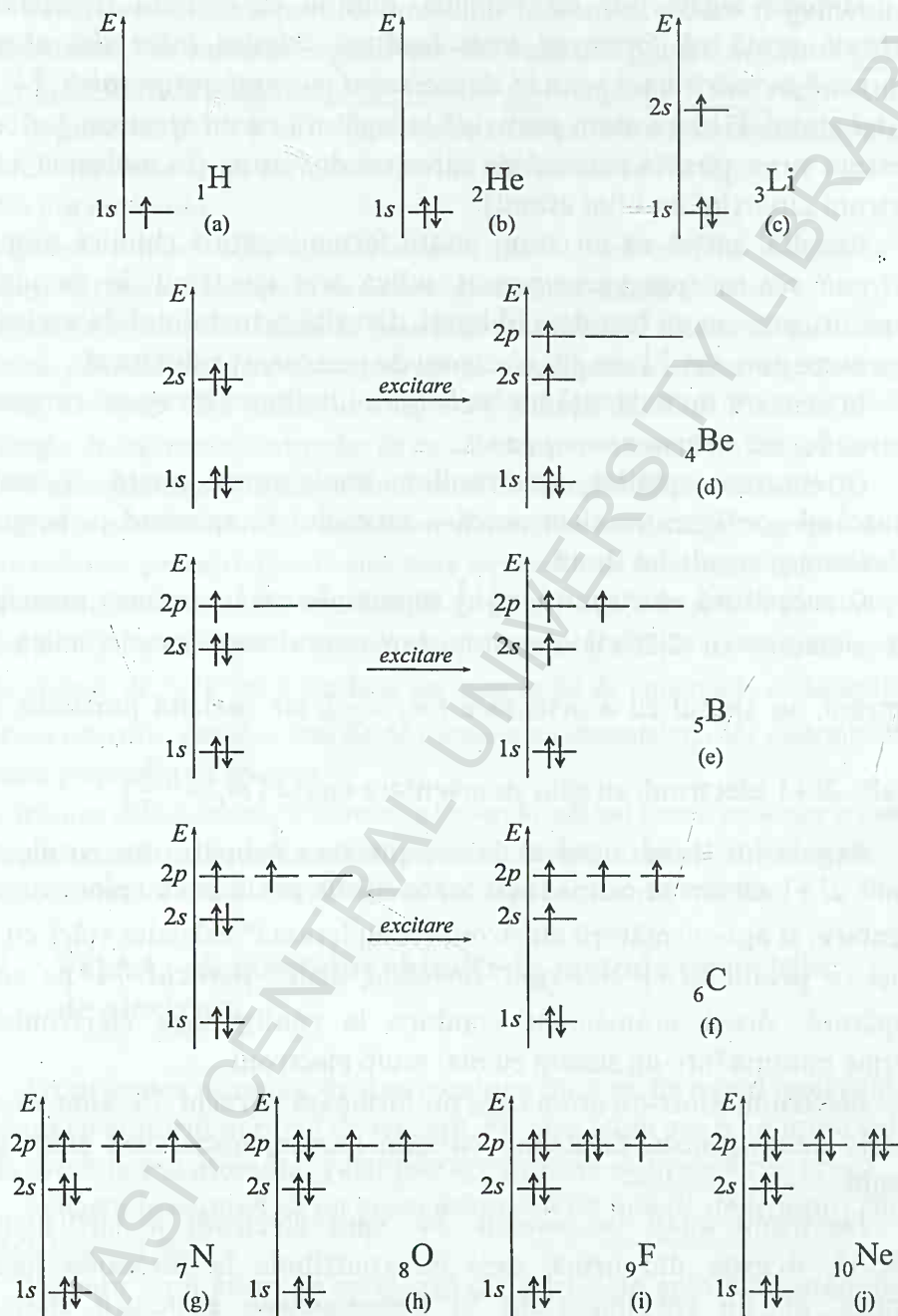


Figura VI.2.

Diagrama energetică a orbitalilor atomici pentru atomii ${}^1\text{H}$ (a), ${}^2\text{He}$ (b), ${}^3\text{Li}$ (c), ${}^4\text{Be}$ (d), ${}^5\text{B}$ (e), ${}^6\text{C}$ (f), ${}^7\text{N}$ (g), ${}^8\text{O}$ (h), ${}^9\text{F}$ (i), ${}^{10}\text{Ne}$ (j)

Pe astfel de diagrame, nivelurile se reprezintă așa încât să permită evidențierea perechilor de electroni. Astfel, nivelurile s , care se completează cu o pereche de electroni, se figurează printr-un singur segment, iar nivelurile p , care se completează cu trei perechi, prin trei segmente etc. În astfel de reprezentări, trebuie înțeles corect faptul că toți electronii de pe o subpătură $n[l]$ au aceeași energie.

Conform reprezentărilor din Figura VI.2, atomul de hidrogen ${}_1\text{H}$ are valența 1 (a), atomul de heliu ${}_2\text{He}$ are valența 0 (b), iar atomul de litiu ${}_3\text{Li}$ are valența 1 (c). Experimental, se confirmă că hidrogenul și litiul intră în combinații cu valența 1, formând o singură legătură chimică cu un alt atom, în timp ce heliul este inert chimic și, în condiții normale, nu formează molecule.

Dacă se analizează, în continuare, diagrama orbitalilor atomului de beriliu ${}_4\text{Be}$ aflat în stare fundamentală (d), se observă că valența acestui element este 0, deoarece toți electronii săi formează perechi $\uparrow\downarrow$. Însă atomul de beriliu nu este inert chimic, fiind întâlnit întotdeauna în combinații chimice în care are valența 2.

Acest rezultat se explică prin faptul că valența atomului în combinațiile sale chimice nu corespunde stării fundamentale, ci unei stări excitate a atomului.

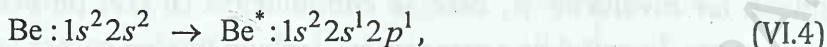
Prin excitare, unul dintre electronii de pe ultima subpătură, care formează pereche $\uparrow\downarrow$ cu un alt electron, trece pe un nivel de energie mai mare, pe care poate să ocupe o stare cu spin necompensat. Prin acest proces, dintr-o pereche de electroni cu spini antiparaleli se creează doi electroni cu spin necompensat, deoarece și electronul rămas din perechea respectivă are spin necompensat. Astfel, valența atomului crește cu 2.

Creșterea valenței conduce la formarea unui număr mai mare de legături chimice.

Procesul de excitare are loc însă doar atunci când energia necesară pentru excitarea electronului este compensată de energia degajată la formarea legăturilor chimice „suplimentare” (formarea unei legături chimice duce la scăderea energiei totale, ceea ce este echivalent cu o „degajare de energie” la formarea legăturii).

În general, acest proces este favorabil energetic numai pentru tranziții între niveluri apropiate în energie.

În cazul atomului ${}_4\text{Be}$, deoarece diferența de energie între nivelurile $2s$ și $2p$ este relativ mică, unul dintre electronii de pe subpătura $2s$ poate fi excitat pe subpătura $2p$. Configurația electronică a atomului excitat este



unde indicele „*” este folosit pentru a indica o stare excitată a atomului, iar orientarea spinilor electronilor este cea din Figura VI.2(d), explicând valența 2 a atomului de beriliu.

O regulă practică arată faptul că procesul de excitare a unui electron este favorabil energetic pentru creșterea valenței atomului, numai dacă implică o tranziție prin care nu se „depășește” configurația electronică a gazului inert din capătul perioadei în care se află acel atom în tabelul periodic.

Așa cum s-a explicat și în secțiunea V.2 din capitolul precedent, diferențele de energie între o subpătură p și următoarea subpătură s sunt foarte mari (se trece de la gazele inerte, din ultima grupă a tabelului periodic, la metalele alcaline, din prima grupă), încât nu se pot compensa prin formarea a două noi legături chimice.

Ținând seama de această regulă, se stabilește valența 3, în loc de 1, pentru atomul de bor ${}_5\text{B}$ și valența 4, în loc de 2, pentru atomul de carbon ${}_6\text{C}$, conform reprezentărilor din Figura VI.2(e) și, respectiv, (f).

În schimb, atomul de azot ${}_7\text{N}$ are, în multe dintre combinațiile sale chimice, valența 3, conform diagramei pentru starea fundamentală a atomului din Figura VI.2(g). Creșterea valenței, de la 3 la 5, nu se poate realiza decât prin excitarea unui electron de pe nivelul $2s$ pe nivelul $3s$, unde poate ocupa o stare cu spin necompensat (excitarea electronului pe nivelul $2p$ nu conduce la creșterea valenței, deoarece acesta, conform principiului de excluziune, trebuie să aibă spinul antiparalel cu unul dintre cei trei electroni de pe această subpătură, ceea ce înseamnă tot trei electroni cu spin necompensat). Diferența de energie între subpăturile $2s$ și $3s$ fiind foarte mare, obținerea valenței 5 este mai puțin favorabilă energetic pentru atomul de azot.

În continuare, conform reprezentărilor din Figura VI.2(h), (i) și, respectiv, (j), atomul de oxigen ${}_8\text{O}$ are valența 2, atomul de fluor ${}_9\text{F}$ are valența 1, iar atomul de neon ${}_{10}\text{Ne}$ are valența 0.

Se explică, astfel, de ce atomii aflați pe aceleași coloane în tabelul periodic au, în majoritatea cazurilor, aceeași valență în combinațiilor lor chimice.

- ◆ Desigur, pentru atomi cu mai multe pături descrierea devine mai complicată și trebuie să se țină seama că metoda perechilor de electroni, folosită pentru determinarea valenței atomilor, este doar o metodă aproximativă. Chiar pentru atomi cu număr mic de electroni, cum sunt cei din a doua perioadă a tabelului periodic, stările de valență pot fi dificil de descris. Trebuie ținut seama că valența este o noțiune care are sens numai legată de combinațiile chimice ale atomilor, iar stările de valență ale atomilor legați chimic, diferite de cele ale atomilor izolați, pot suferi variații, chiar în cazul aplicării mecanismului de excitare descris aici.
- ◆ Folosind raționamentul perechilor de electroni, se pot explica *valorile tipice* ale valenței atomilor aflați în grupele subpăturilor *s* și *p* din tabelul periodic (numite *grupe principale*), dar, în general, valența acestor elemente poate varia între 1 și 7. Astfel, atomul de azot poate avea valența 2, 3, 4 și, respectiv, 5, de exemplu, în monoxid de azot NO, amoniac NH_3 , dioxid de azot NO_2 , nitrat de azot NaNO_3 . Valența 3 este asociată, totuși, celor mai stabile combinații ale atomului de azot, în care acesta se leagă printr-o legătură triplă cu el însuși sau cu alți atomi. Molecula de azot N_2 (78% din volumul aerului atmosferic) este una dintre cele mai stabile molecule, având o energie de legătură de 9,8 eV (945 kJ/mol).
- ◆ În cea mai simplă definiție modernă, valența reprezintă numărul de atomi monovalenți (hidrogen) care se pot combina cu un atom al elementului chimic respectiv.

Exemplele prezentate arată că metoda perechilor de electroni poate fi folosită pentru a determina valența elementelor chimice, însă trebuie avut în vedere faptul că stările de valență ale atomilor izolați nu corespund întotdeauna cu stările de valență ale atomilor legați în moleculă. De multe ori, acestea corespund stărilor excitate ale atomilor, deoarece bilanțul energetic între energia degajată la formarea moleculei și energia necesară excitării este favorabil creșterii valenței. Mai mult, același atom poate avea valență diferită, în funcție de combinația chimică pe care o formează.

Valența atomilor în combinații chimice se determină pe cale experimentală și poate fi interpretată folosind diferite modele, dintre care cel mai utilizat se bazează, într-adevăr, pe metoda legăturilor de valență.

VI.3. Legături σ și π . Legături multiple

Formarea legăturilor chimice, așa cum s-a descris, se datorează acumulării de sarcină negativă între nuclee, iar în metoda legăturilor de valență se arată că aceasta presupune existența unor perechi de electroni $\uparrow\downarrow$, formate între cei doi atomi participanți la o legătură chimică.

Pentru ca cei doi electroni dintr-o pereche $\uparrow\downarrow$ să se găsească simultan, cu cea mai mare probabilitate, în regiunea dintre nuclee, este necesar ca *distribuțiile lor de probabilitate să se suprapună* în acea regiune care este cea mai favorabilă formării legăturii.

Formarea legăturilor este cu atât mai probabilă, iar energia de legătură cu atât mai mare, cu cât suprapunerea orbitalilor este mai puternică.

În metoda legăturilor de valență, legăturile chimice între atomi se reprezintă, atunci, sugestiv prin suprapunerea densităților de probabilitate unghiulare ale orbitalilor de valență ai atomilor, doi câte doi. Această reprezentare ilustrează plasarea spațială cea mai probabilă între nuclee a celor doi electroni participanți la o legătură chimică.

Termenul folosit în limbajul curent pentru astfel de reprezentări este *suprapunerea orbitalilor de valență*.

Orbitalii de valență ai atomilor se stabilesc prin diagrame de tipul celor din Figura VI.2, iar distribuțiile de probabilitate unghiulare se reprezintă conform exemplelor din Figura III.6 (secțiunea III.2).

De exemplu, formarea legăturii chimice între cei doi atomi de hidrogen în moleculă H_2 , prin suprapunerea celor doi orbitali de valență s , este reprezentată în Figura VI.3(a).

În molecula de acid fluorhidric HF, legătura se formează între orbitalul s al atomului de hidrogen și orbitalul p al atomului de fluor. Pentru ca suprapunerea orbitalilor să fie maximă, legătura se realizează după direcția de extindere a densității de probabilitate a orbitalului p , ca în reprezentarea din Figura VI.3(b).

În molecula de fluor F_2 , cei doi orbitali p se orientează după aceeași direcție, astfel încât să realizeze gradul maxim de suprapunere, ca în reprezentarea din Figura VI.3(c).

În toate aceste exemple, legătura se formează după direcția axei care unește centrele celor doi atomi, iar densitatea de probabilitate electronică rezultantă la formarea legăturii are simetrie cilindrică, sau simetrie de rotație, în raport cu această axă. O astfel de legătură chimică este o *legătură σ* .

Dovada experimentală a simetriei cilindrice a densității de probabilitate electronică în legăturile σ este posibilitatea rotației, practic libere, a unei părți a moleculei față de cealaltă parte, cu care aceasta este legată printr-o legătură σ .

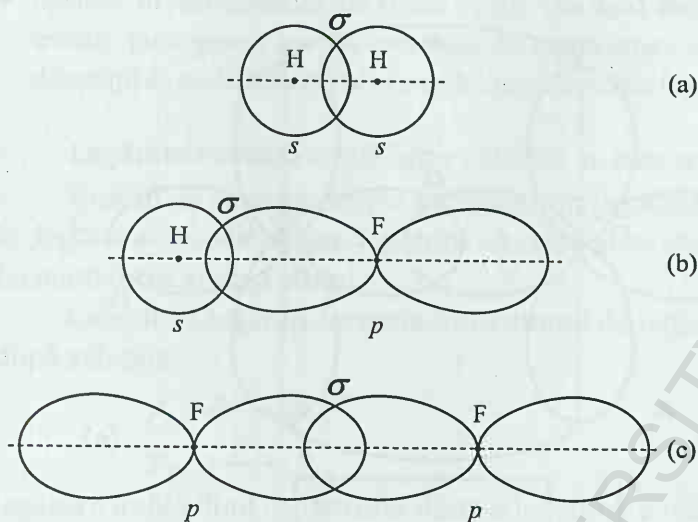


Figura VI.3.

Distribuția spațială a orbitalilor de valență la formarea legăturilor de tip σ în moleculele H_2 (a), HF (b) și F_2 (c)

Legăturile simple între atomi, care sunt legături formate cu o singură pereche de electroni, sunt legături σ .

Combinățiile chimice în care între atomi se formează legături simple se numesc combinății saturate. Legăturile formate între doi atomi prin mai multe perechi de electroni se numesc legături multiple, iar combinațiile respective se numesc combinății nesaturate.

În legăturile multiple se realizează și un alt mod de suprapunere a orbitalilor atomici de tip p , corespunzător așa-numitei legături π .

O legătură multiplă, cum sunt, de exemplu, legăturile duble și triple, este constituită din mai multe legături, dintre care una este legătură σ , iar celelalte sunt legături π .

Un exemplu direct pentru ilustrarea formării legăturilor π este molecula de oxigen O_2 , în care cei doi atomi de oxigen, având valența 2, formează o legătură dublă prin două perechi de orbitali p , conform reprezentării grafice din Figura VI.4. Pe figură este reprezentat ca reper și un sistem ortogonal drept. Orbitalii p ai celor doi atomi sunt notați p_{z1} , p_{x1} și, respectiv, p_{z2} , p_{x2} .

Perechea de orbitali notați p_z formează o legătură σ .

Se demonstrează că pentru cealaltă pereche de orbitali, notați p_x , suprapunerea maximă are loc atunci când direcțiile după care este extinsă densitatea de probabilitate sunt paralele și orientate perpendicular față de direcția legăturii σ , ca în reprezentarea din Figura VI.4(a).

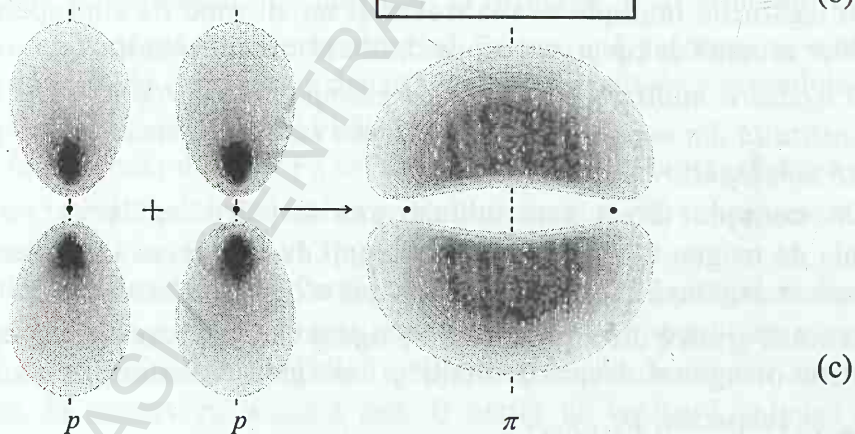
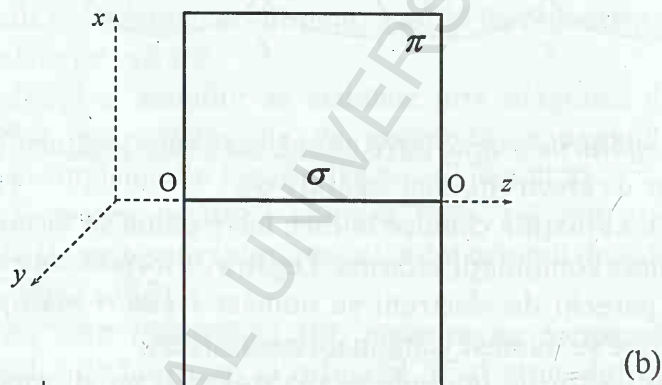
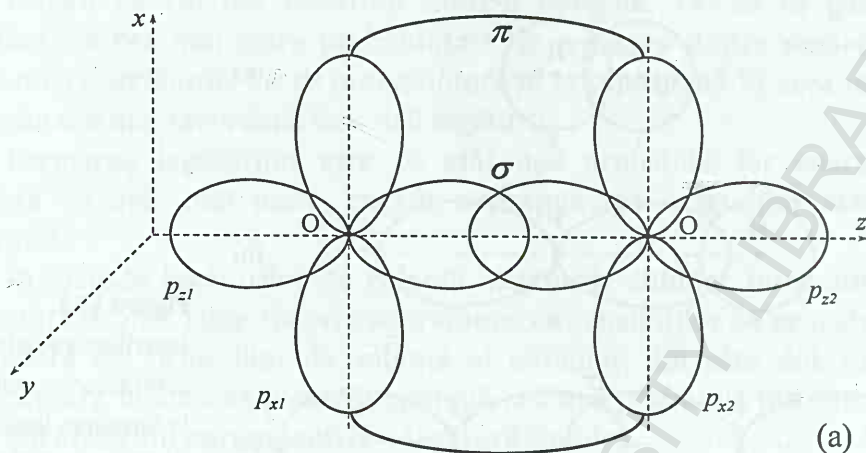


Figura VI.4.

Distribuția spațială a orbitalilor de valență la formarea legăturii duble în molecula O_2 (a), elementele de simetrie ale distribuției electronice rezultante în legătura dublă (b) și distribuția electronică rezultantă în legătura π (c)

- ♦ Aparent, în reprezentarea din Figura VI.4(a) cele două distribuții nu se suprapun, dar trebuie ținut seama aici de convenția de reprezentare a distribuției unghiulare a densității de probabilitate și de semnificația sa, descrise în secțiunea III.2.

Legătura formată astfel între orbitalii p este o legătură π .

Gradul de suprapunere a orbitalilor în legătura π este mai mic decât în legătura σ , de aceea legătura π este mai slabă decât legătura σ formată între aceiași atomi.

Cele două legături formate între atomii de oxigen se realizează, astfel, după schema



legătura dublă fiind constituită dintr-o legătură σ și o legătură π



Legătura dublă din molecula O_2 este reprezentată în Figura VI.4(b) prin elementele de simetrie ale distribuției electronice rezultante.

Suprapunerea maximă a orbitalilor p_x , orientați după direcții paralele, are loc în planul (x, z) , definit de axa care unește centrele celor doi atomi (axa z – axa legăturii σ) și direcția x de extindere a orbitalilor. Acesta este un plan de simetrie al distribuției electronice rezultante și este numit chiar *planul legăturii π* . Planul (y, z) , care este plan nodal pentru orbitalii p_x , este plan nodal și pentru distribuția electronică în legătura π , după cum arată reprezentarea din Figura VI.4(c), în care profilul spațial este sugerat prin tonuri de gri, nuanța fiind cu atât mai închisă, cu cât probabilitatea este mai mare.

Această schemă poate fi extinsă pentru a explica formarea legăturii triple, cum este, de exemplu, legătura dintre cei doi atomi de azot în molecula de azot N_2 .

Cei doi atomi de azot, având valența 3, formează o legătură triplă prin trei perechi de orbitali p , conform reprezentării din Figura VI.5. Pe figură este reprezentat ca reper și un sistem ortogonal drept.

Cele trei perechi de orbitali p formează o legătură σ și două legături π , după schema



legătura triplă fiind constituită dintr-o legătură σ și o legătură π

$$N \frac{\frac{\pi}{\sigma}}{\frac{\pi}{\pi}} N \quad (VI.8)$$

Elementele de simetrie ale distribuției electronice rezultante sunt axa definită de direcția legăturii σ și cele două plane reciproc perpendiculare ale legăturilor π , orientate ca în Figura VI.5(b).

Descrierea făcută pentru moleculele O_2 și N_2 este valabilă și pentru alte molecule, în care legăturile multiple se pot forma între atomi identici sau atomi diferiți.

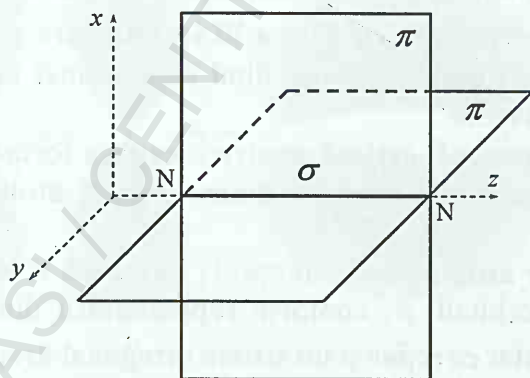
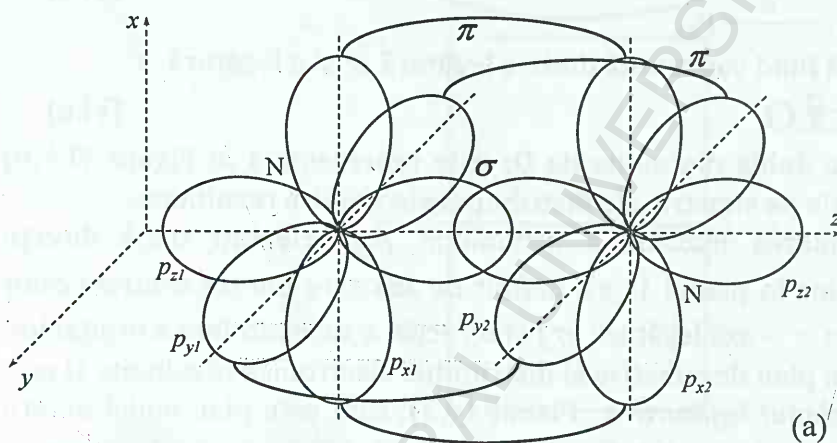


Figura VI.5.

Distribuția spațială a orbitalilor de valență la formarea legăturii triple în molecula N_2 (a) și elementele de simetrie ale distribuției electronice rezultante în legătura triplă (b)

VI.4. Hibridizarea

Stările de valență ale unor atomi în combinațiile lor chimice corespund unor așa-numiți *orbitali hibridi*, rezultați prin transformarea orbitalilor de valență ai atomilor. Orbitalii hibridi reprezintă, de fapt, *noi stări cuantice ale electronilor de valență*, având o astfel de energie și distribuție spațială, încât conduc la o stabilitate mai mare a moleculelor formate prin legături între aceștia.

În multe cazuri, orbitalii de valență inițiali ai atomilor, stabiliți pe baza diagramelor de tipul celor din Figura VI.2, sunt diferiți. De exemplu, cei doi orbitali de valență ai atomului de beriliu ${}^4\text{Be}$ sunt unul de tip s și celălalt de tip p . Acești orbitali au energie și distribuție spațială diferită, astfel încât determină energii de legătură diferite în combinațiile chimice. Scăderea totală a energiei la formarea legăturilor devine mai „eficientă” dacă atomul participă la formarea legăturilor cu orbitali de același fel.

Datele experimentale arată că atomii tind să participe la formarea legăturilor chimice prin orbitali de același tip, iar hibridizarea reprezintă un model care permite descrierea acestei proprietăți.

Prin *hibridizare*, orbitalii de valență inițiali, diferiți, se transformă în *orbitali echivalenți*, având *aceeași energie și aceeași distribuție spațială*. Evident, numărul orbitalilor hibridi este egal cu al orbitalilor inițiali. Energia acestora este situată între valorile energiilor orbitalilor care se transformă.

Distribuția spațială a orbitalilor hibridi combină caracteristicile orbitalilor inițiali, încât permite o *suprapunere mai puternică*, datorită extinderii spațiale mai pronunțate, cu orbitalii de valență ai altor atomi. Aceasta duce la o scădere mai accentuată a energiei la formarea moleculei și, astfel, la o stabilitate mai mare a combinației chimice.

Există mai multe tipuri de orbitali hibridi, rezultați prin transformarea orbitalilor s și p , sau a orbitalilor s , p și d . Cele mai cunoscute sunt cele trei tipuri de orbitali hibridi rezultați din orbitali s și p , reprezentate prin schema

$$1 \times s + 1 \times p \rightarrow 2 \times sp$$

$$1 \times s + 2 \times p \rightarrow 3 \times sp^2 \quad (\text{VI.9})$$

$$1 \times s + 3 \times p \rightarrow 4 \times sp^3$$

care indică numărul orbitalilor din fiecare tip care se combină și numărul orbitalilor hibridi, de unde rezultă convenția de notație a acestora.

De exemplu, atomul de beriliu ${}_4\text{Be}$, care are doi orbitali de valență, s și p , se leagă chimic de alți atomi prin orbitali hibridi sp , iar atomul de bor ${}_5\text{B}$, care are trei orbitali de valență, un orbital s și doi orbitali p , se leagă chimic de alți atomi prin orbitali hibridi sp^2 .

Tipul orbitalilor hibridi cu care participă un atom la formarea legăturilor chimice depinde de configurația electronică a atomului și de tipul legăturilor formate, în particular, de formarea sau nu a legăturilor multiple, după cum se va exemplifica pentru atomul de carbon ${}_6\text{C}$, în secțiunea VI.5.

Densitatea de probabilitate a orbitalilor hibridi rezultă printr-un formalism matematic, în care se construiesc funcții de undă hibride, prin combinații liniare ale funcțiilor de undă ale orbitalilor inițiali.

Distribuția spațială a orbitalilor hibridi poate fi înțeleasă însă intuitiv, prin reprezentarea din Figura VI.6, care ilustrează, într-o manieră generală, combinarea orbitalilor de tip s , cu simetrie sferică, și p , cu cei doi lobi simetrici, extinși spațial după o direcție determinată. Distribuția rezultantă prezintă tot doi lobi, dar pronunțat asimetrici. Suprapunerea cu orbitalul de valență al altui atom se realizează pe lobul mai extins spațial, încât, de multe ori, este suficientă doar reprezentarea acestuia. Această distribuție este caracteristică oricărei combinații a orbitalilor s și p .

Orientarea în spațiu a orbitalilor hibridi se face după o regulă generală, care va fi enunțată în secțiunea VI.6 și care permite scăderea eficientă a energiei la realizarea legăturilor chimice. Aranjamentul spațial este asociat, întotdeauna, unei anumite simetrii, după cum se observă din reprezentările din Figura VI.7, pe figură fiind reprezentați numai lobii extinși spațial, adică cei pe care se realizează legătura.

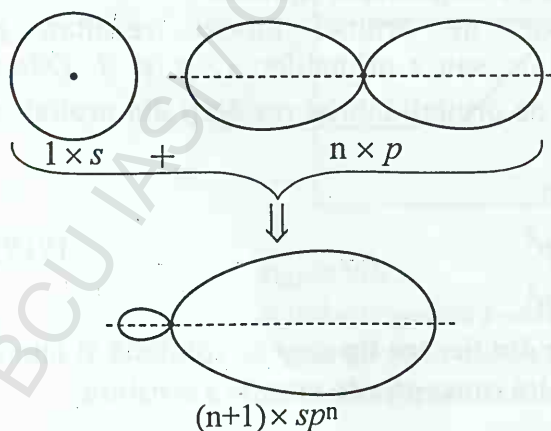


Figura VI.6.

Reprezentare generală a densității de probabilitate a orbitalilor hibridi rezultați din orbitali s și p

Astfel, cei doi orbitali hibridi sp se aliniază, formând un unghi de 180° , cei trei orbitali hibridi sp^2 se găsesc în același plan, formând unghiuri egale între ei, de 120° , iar cei patru orbitali hibridi sp^3 se dispun după direcțiile date de vârfurile unui tetraedru regulat (centrul atomului fiind în centrul tetraedrulei), unghiurile dintre ei fiind egale, de $109,5^\circ$.

Structura spațială a moleculelor se datorează particularităților de simetrie ale orbitalilor de valență, așa cum se va discuta în secțiunea VI.6.

În acest fel, se explică structura liniară (unghiuri de 180°) a moleculelor în care orbitalii de valență ai atomilor sunt orbitali hibridi sp , structura plană, cu simetrie trigonală (unghiuri de 120°), a moleculelor în care orbitalii de valență ai atomilor sunt orbitali hibridi sp^2 , și structura tetraedrică (unghiuri de $109,5^\circ$) a moleculelor în care orbitalii de valență ai atomilor sunt orbitali hibridi sp^3 .

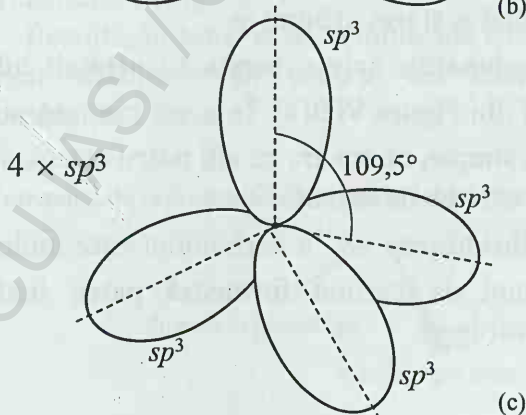
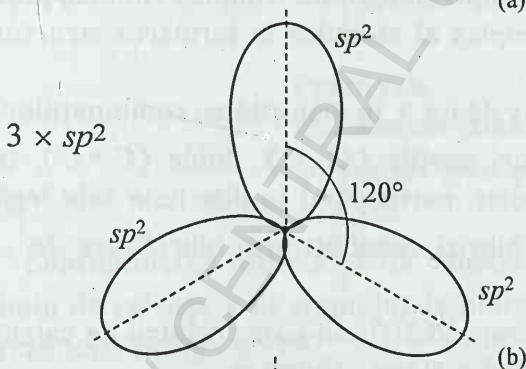
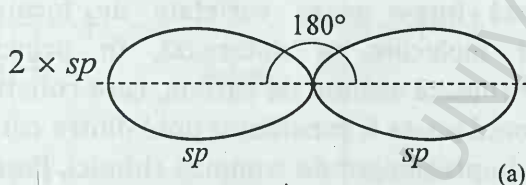


Figura VI.7.

Distribuția spațială a orbitalilor hibridi sp (a), sp^2 (b) și sp^3 (c)

În acest sens, valorile unghiurilor dintre legături în molecule oferă indicații importante asupra orbitalilor de valență participanți la legăturile chimice și hibridizarea acestora.

De exemplu, în molecula de amoniac NH_3 , unghiul $\text{H}-\text{N}-\text{H}$ este $107,3^\circ$, iar în molecula de apă H_2O , unghiul $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ este $104,5^\circ$, indicând hibridizarea sp^3 . Dar descrierea valenței atomilor și a structurii moleculei în astfel de combinații trebuie să ia în considerare și efectul electronilor neparticipanți. Astfel, în molecula H_2O există două perechi de electroni neparticipanți, iar aceștia produc un efect de respingere asupra orbitalilor de legătură, care determină micșorarea unghiului $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ sub valoarea „ideală” $109,5^\circ$, corespunzătoare tetraedrului regulat.

VI.5. Combinații chimice ale atomului de carbon

Moleculele organice există într-o mare varietate de forme și dimensiuni. Structura acestor molecule se datorează, în principal, legăturilor chimice pe care le formează atomul de carbon, care constituie baza compușilor organici. Carbonul poate fi considerat unul dintre cei mai „ingenioși” atomi, cu un număr impresionant de compuși chimici, fiind un exemplu de comportament complex al atomilor la formarea structurilor moleculare stabile.

Atomul de carbon ${}_6\text{C}$ are valența 4 în majoritatea combinațiilor sale chimice și poate forma legături simple ($\text{C}-\text{C}$), duble ($\text{C}=\text{C}$), triple ($\text{C}\equiv\text{C}$), dar și de tip intermediar, participând la diferitele sale legături chimice cu orbitali de valență hibridi, rezultați prin hibridizare sp^3 , sp^2 sau sp .

Conform diagramei din Figura VI.2(f), cei patru orbitali de valență ai atomului de carbon sunt un orbital s și trei orbitali p .

Carbonul participă în combinațiile sale saturate cu orbitali hibridi sp^3 , rezultați conform schemei din Figura VI.8(a). În acest caz, atomul de carbon formează patru legături simple, de tip σ , cu alți patru atomi, astfel încât hibridizează toți cei patru orbitali de valență.

Exemplul clasic pentru hibridizarea sp^3 a carbonului este molecula de metan CH_4 , în care atomul de carbon formează patru legături echivalente cu patru atomi de hidrogen.

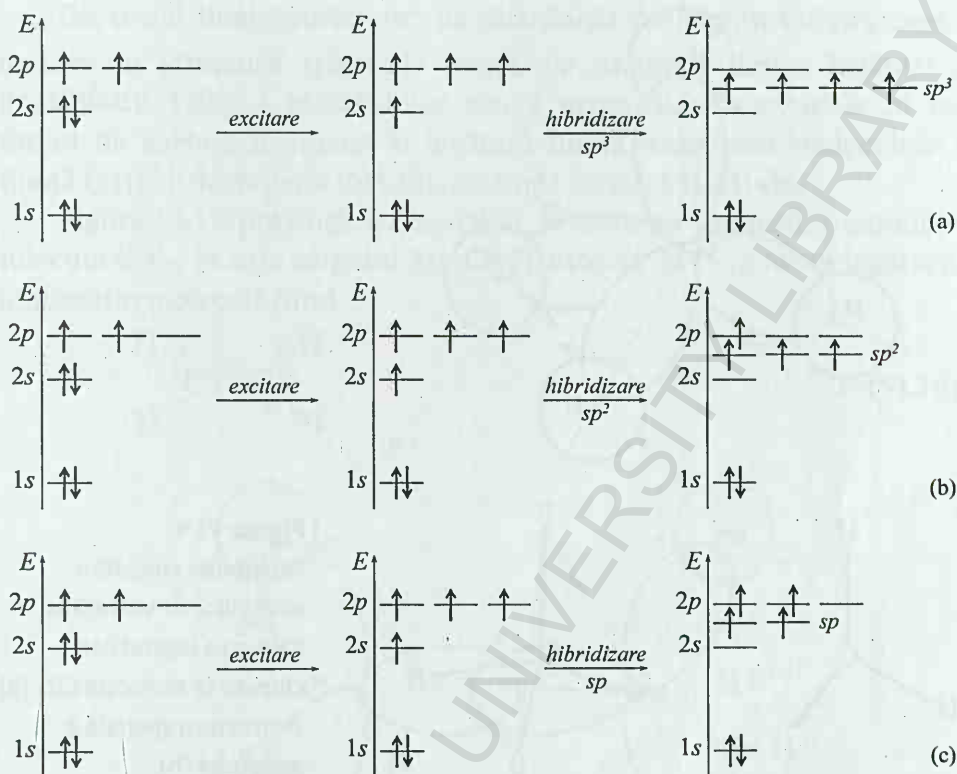


Figura VI.8.

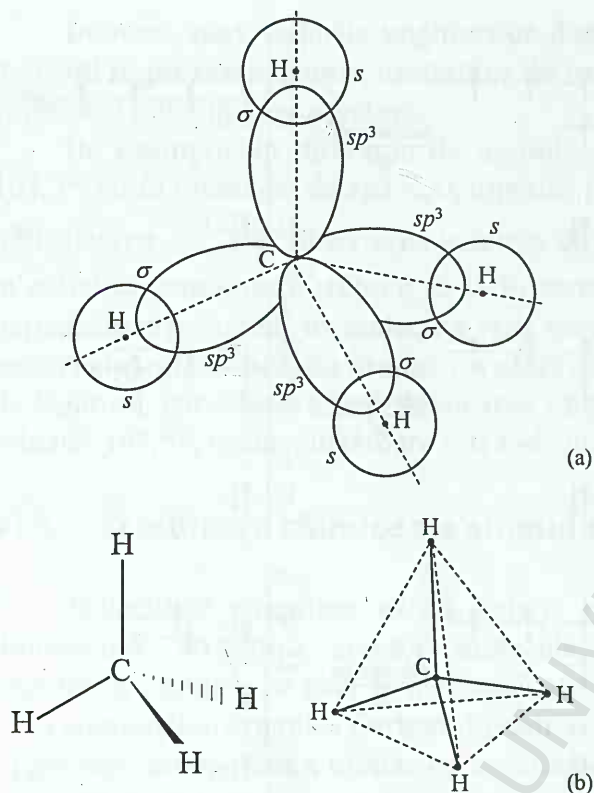
Diagrama energetică a orbitalilor atomici la hibridizarea sp^3 (a), sp^2 (b) și sp (c) a atomului de carbon

Suprapunerea orbitalilor de valență sp^3 ai atomului de carbon cu orbitalii de valență s ai atomului de hidrogen și structura moleculei sunt reprezentate în Figura VI.9.

Rezultă, în acest mod, o moleculă cu structură tetraedrică, atomul de carbon aflându-se în centru, iar atomii de hidrogen, în vârfurile tetraedrului.

♦ Convenția de reprezentare în spațiu a legăturilor chimice este cea de mai jos.



**Figura VI.9.**

Distribuția spațială a orbitalilor de valență la formarea legăturilor chimice în molecula CH_4 (a) și structura spațială a moleculei (b)

Structura moleculelor, sau cea a grupurilor funcționale din molecule complexe, în care carbonul formează legături simple, este tetraedrică, cu unghiurile dintre legături foarte apropiate de cele ale tetraedrului regulat din CH_4 . Din această categorie fac parte, de exemplu, moleculele de etan C_2H_6 , tetraclorură de carbon CCl_4 , clorură de metil CH_3Cl , cloroform CHCl_3 etc.

Hibridizarea sp^2 se realizează în combinațiile în care atomul de carbon participă printr-o legătură dublă.

Legătura dublă se formează printr-o legătură σ și o legătură π . Atomul de carbon își saturează atunci valența 4 formând o legătură dublă și două legături simple, ceea ce înseamnă trei legături σ și o legătură π . Legătura π se realizează cu o pereche de orbitali p , care se orientează perpendicular față de direcția legăturii σ .

Astfel, în aceste combinații atomul de carbon participă cu un orbital p nehibridizat și transformă în orbitali echivalenți doar ceilalți trei orbitali de valență, adică un orbital s și doi orbitali p , conform schemei din Figura VI.8(b). Carbonul formează atunci cele trei legături σ cu cei trei orbitali hibridi sp^2 și legătura π cu orbitalul p .

Cel de al treilea tip de hibridizare, sp , se realizează în combinațiile în care atomul de carbon formează o legătură triplă.

Legătura triplă se formează printr-o legătură σ și două legături π . Atomul de carbon își saturează, atunci, valența 4, formând o legătură triplă și o legătură simplă, ceea ce înseamnă două legături σ și două legături π . Legăturile π se realizează cu două perechi de orbitali p , care se orientează reciproc perpendicular față de direcția legăturii σ .

Astfel, în aceste combinații, atomul de carbon participă cu doi orbitali p nehibridizați și transformă în orbitali echivalenți doar ceilalți doi orbitali de valență, adică un orbital s și un orbital p , conform schemei din Figura VI.8(c). Carbonul formează, atunci, cele două legături σ cu cei doi orbitali hibridi sp și cele două legături π cu cei doi orbitali p .

Cei doi orbitali hibridi sp au distribuția din Figura VI.7(a), ceea ce conduce la structura liniară a unor molecule precum cea de acetilenă C_2H_2 , acid cianhidric HCN , dioxid de carbon CO_2 etc. Figura VI.11 prezintă, ca exemplu, orientarea legăturilor chimice în molecula C_2H_2 .

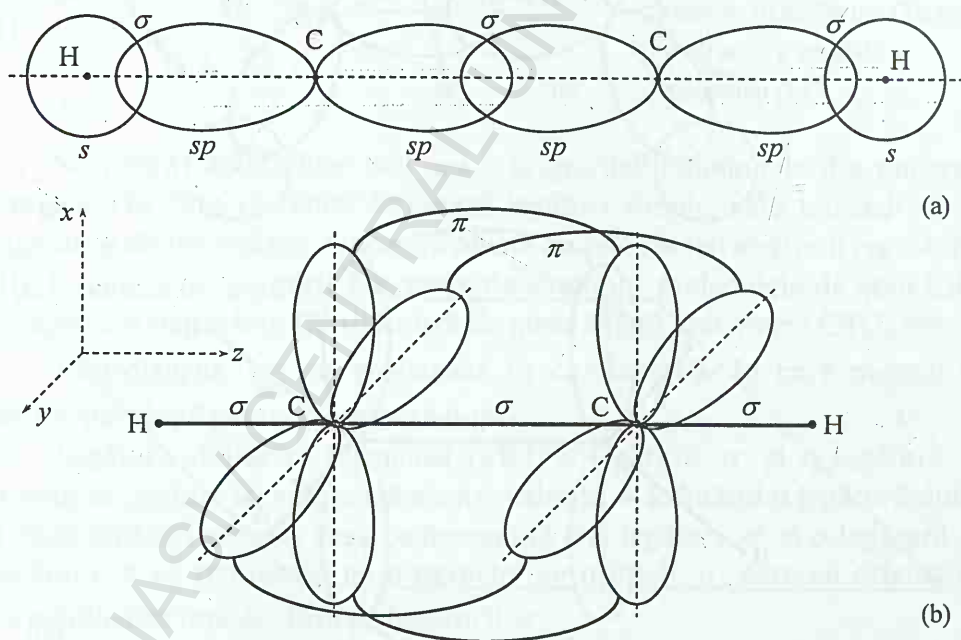
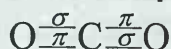


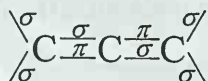
Figura VI.11.

Distribuția spațială a orbitalilor de valență la formarea legăturilor chimice în molecula C_2H_2 , cu legăturile σ și structura liniară a moleculei (a) și orientarea în spațiu a legăturilor π între orbitalii p nehibridizați față de axa moleculei (b)

- ♦ Atomul de carbon realizează hibridizarea sp și în combinații în care formează două legături duble, de exemplu, în molecula dioxid de carbon CO_2



sau grupul chimic dienă



În afară de cele trei tipuri de legături descrise, corespunzătoare celor trei tipuri de hibridizare, carbonul formează și legături de tip intermediar.

O formă particulară de legătură chimică se întâlnește în molecula de benzen C_6H_6 , a cărei structură este descrisă prin schema



(VI.11)

În C_6H_6 , fiecare atom de carbon se leagă cu alți doi atomi de carbon și un atom de hidrogen, formând o moleculă plană, cu simetrie hexagonală, în care toate unghiurile dintre legături sunt de 120° , ceea ce indică hibridizarea sp^2 .

Orbitalii hibridi sp^2 participă la formarea de legături σ în același plan (planul moleculei), conform reprezentării din Figura VI.12(a).

Pentru fiecare atom de carbon rămâne însă câte un orbital p nehibridizat, orientat după o axă perpendiculară pe planul moleculei (x, y) (axa z), ca în reprezentarea în spațiu din Figura VI.12(b). În total, pentru cei șase atomi de carbon, există șase electroni p .

Cei șase orbitali p din molecula C_6H_6 formează un orbital molecular π nelocalizat, cu o distribuție inelară a densității de probabilitate, care cuprinde întreaga moleculă, conform reprezentării din Figura VI.13. Cei șase electroni nu mai sunt localizați fiecare pe câte un atom de carbon, ci aparțin inelului benzenic în ansamblu, fiind *electroni nelocalizați*. Aceștia se deplasează în inelul benzenic, realizând legături chimice „mobile”.

Delocalizarea electronilor π conduce la o foarte bună stabilitate a structurii chimice și poate fi întâlnită și în alte molecule, în general, în cele în care există alternanță de legături simple și duble, cum sunt molecula de ozon O_3 , ionul carbonat CO_3^{2-} etc. Delocalizarea electronilor duce la proprietăți de conducție electrică ale moleculelor.

În molecula de benzen, fiecărei legături carbon-carbon îi revine câte un electron π , care, adăugat perechii de electroni care formează legătura σ între doi atomi de carbon învecinați, arată că o legătură carbon-carbon în C_6H_6 se formează cu trei electroni. Acestea sunt legături intermediare între cele simple (doi electroni) și cele duble (patru electroni).

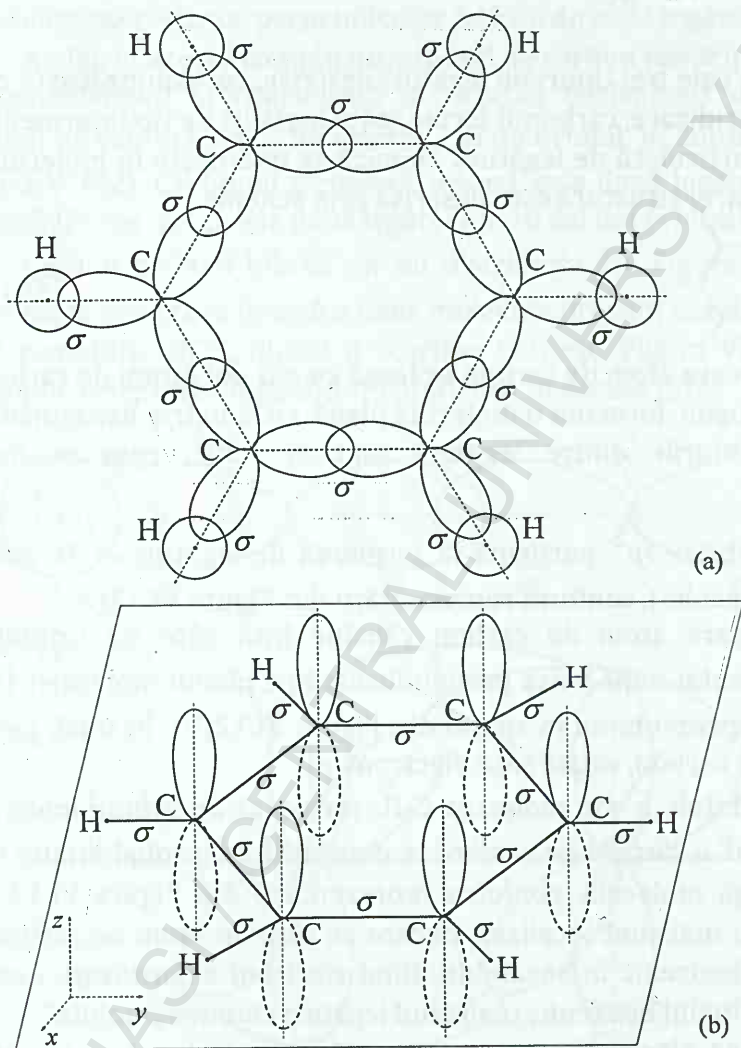


Figura VI.12.

Distribuția spațială a orbitalilor de valență la formarea legăturilor chimice în molecula C_6H_6 , cu legăturile σ în planul moleculei (x, y) (a) și orientarea în spațiu a orbitalilor p nehibridizați (direcția axei z) față de planul moleculei (b)

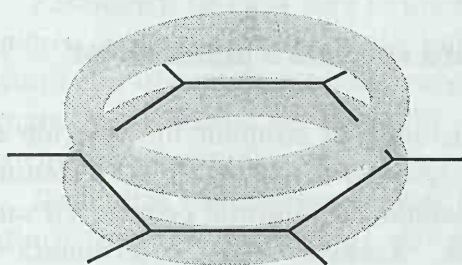
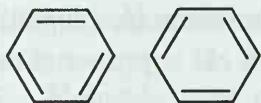


Figura VI.13.

Distribuția inelară a densității de probabilitate a orbitalului π nelocalizat în molecula C_6H_6

Datele experimentale arată că cele șase legături carbon-carbon sunt echivalente și au, într-adevăr, o energie și o lungime intermediare între cele ale legăturilor simple și ale legăturilor duble.

Pentru reprezentarea moleculei C_6H_6 , se folosesc diferite scheme de valență în care se alternează legături simple cu legături duble, cum sunt



(VI.12)

dar schema corectă este



(VI.13)

Diversitatea și complexitatea combinațiilor chimice ale atomului de carbon pot fi ilustrate prin numeroase alte exemple.

În particular, este foarte sugestiv exemplul celei mai mici molecule care conține numai atomi de carbon și hidrogen, în care atomul de carbon prezintă toate cele trei stări de hibridizare, și anume 1,2-butadienă $CH_2=C=CH-CH_3$ (Figura VI.14).

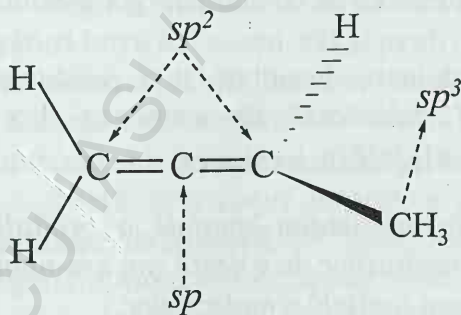


Figura VI.14

Legăturile chimice și stările de hibridizare ale atomului de carbon în $CH_2=C=CH-CH_3$

VI.6. Valența dirijată și structura spațială a moleculelor

Aranjamentul spațial (tridimensional) al atomilor în molecule este cunoscut sub numele de *structură spațială a moleculei*. Alte denumiri frecvent folosite sunt *configurația spațială*, *configurația geometrică* sau, și mai simplu, *geometria* moleculei. Aceasta este determinată de *aranjamentul spațial al nucleelor* din moleculă.

Structura spațială a moleculelor este determinată de orientarea în spațiu a legăturilor chimice între atomi, iar metoda legăturilor de valență poate fi utilizată pentru a explica geometria moleculelor simple, dar poate fi extinsă cu precizie satisfăcătoare și pentru moleculele complexe.

Metoda legăturilor de valență consideră că legăturile chimice se realizează prin perechi de electroni $\uparrow\downarrow$, iar formarea legăturii chimice între doi atomi este cu atât mai probabilă, cu cât suprapunerea orbitalilor atomici este mai mare.

Gradul de suprapunere depinde de *simetria spațială* a orbitalilor participanți la legătură.

În cazul orbitalilor s , densitatea de probabilitate are simetrie sferică („norul electronic” se distribuie cu egală probabilitate după toate direcțiile din spațiu), iar suprapunerea orbitalilor depinde numai de distanța de separație între nucleele atomilor participanți la legătură.

În schimb, gradul de suprapunere al orbitalilor p depinde de distanța de separație între nuclee, dar și de direcție, deoarece densitatea de probabilitate în stările p este maximă pentru o direcție determinată în spațiu. Orbitalii p selectează, astfel, o direcție privilegiată în spațiu, pentru care este asigurată suprapunerea maximă cu alți orbitali. Legătura se formează după această direcție, asigurându-se, astfel, energia minimă a sistemului.

Diferitele tipuri de orbitali hibridi, rezultați din combinarea orbitalilor s și p , sau s , p și d , selectează, de asemenea, direcții preferențiale în spațiu pentru formarea legăturilor chimice.

Particularitățile de simetrie ale distribuției spațiale a orbitalilor atomici explică orientarea în spațiu a legăturilor de valență sau așa-numita valență dirijată, care determină structura spațială a moleculelor.

Parametrii de bază care definesc structura spațială a moleculei sunt *lungimea legăturilor* (distanțele între centrele atomilor participanți la legătură sau distanțele internucleare) și *unghiurile de valență* (unghiurile formate în moleculă de direcțiile axelor care leagă centrele atomilor participanți la legătură).

Geometria moleculelor depinde de numărul perechilor de electroni de legătură (orbitalii de valență), dar și de numărul perechilor de electroni neparticipanți la legătură.

Aceștia din urmă, deși nu contribuie la formarea legăturii chimice, joacă un rol important din punct de vedere structural și conduc la împărțirea moleculelor în două categorii.

- *Grupul 1:* Molecule care nu au perechi de electroni neparticipanți, pentru care geometria moleculei este identică cu geometria definită de distribuția spațială a orbitalilor de valență (adică perechile de electroni de legătură).
- *Grupul 2:* Molecule care au una sau mai multe perechi de electroni neparticipanți, pentru care stabilirea geometriei se face în două etape. În prima etapă se stabilește distribuția spațială a orbitalilor de valență, iar în a doua etapă se ia în considerare efectul distribuției spațiale a electronilor neparticipanți asupra geometriei orbitalilor de valență. Prezența electronilor neparticipanți conduce la respingeri electrostatice suplimentare între perechile de electroni, având ca rezultat modificarea unghiurilor de valență.

Regula generală, care rezultă din studiul structurii moleculelor, este că *perechile de electroni $\uparrow\downarrow$ dintr-o moleculă realizează un aranjament spațial în care, pe o suprafață sferică ipotetică, să fie cât mai depărtate unele de altele.*

Regula, valabilă atât pentru perechile de electroni formate prin legături între doi atomi, cât și pentru perechile de electroni neparticipanți, este enunțată chiar în denumirea metodei utilizate pentru stabilirea structurii moleculelor, care are la bază metoda legăturilor de valență, cunoscută sub acronimul VSEPR ("Valence Shell Electron Pair Repulsion").

Există *cinci tipuri principale de geometrie a distribuției spațiale a orbitalilor de valență*, de unde rezultă *treisprezece tipuri de structură spațială a moleculelor*. Aceste tipuri conduc la clasificarea moleculelor în grupuri de simetrie, iar una dintre metodele moderne de studiu al moleculelor se bazează pe analiza grupurilor de simetrie ale acestora.

SPECTRELE MOLECULELOR

VII.1. Stări de mișcare în moleculă

Descrierea moleculei este considerabil mai complicată față de studiul atomilor izolați, având în vedere numărul mare de constituenți, dar, mai ales, numărul mai mare de tipuri de mișcări care trebuie luate în considerare. Din această cauză, diagrama energetică a moleculei cuprinde un număr mult mai mare de niveluri energetice în comparație cu cea a unui atom.

În cazul atomului, se poate considera nucleul fix, plasat în originea sistemului de coordonate, fiind descrisă numai mișcarea electronilor față de nucleu, astfel încât atomul este caracterizat numai prin *niveluri energetice electronice*.

O moleculă prezintă însă grade de libertate în plus față de un atom, deoarece nucleele (o moleculă conține minimum două nuclee) se pot deplasa unele în raport cu altele. Într-o moleculă, nucleele pot *oscila* față de pozițiile date de configurația de echilibru (corespunzătoare energiei minime a moleculei), iar structura constituită din nuclee se poate *roti* în jurul unor axe care trec prin centrul de masă al acesteia.

Într-o moleculă, mișcările de *oscilație* și *rotație ale nucleelor* se adaugă *mișcării electronilor* în câmpul creat de nuclee. Energia fiecăreia dintre aceste mișcări este cuantificată, astfel încât o moleculă este caracterizată (în ordinea descrescătoare a energiilor) prin *niveluri electronice*, *niveluri de oscilație* și *niveluri de rotație*.

Mai mult, diferitele tipuri de mișcări pot interacționa sau se pot cupla, iar o analiză exactă trebuie să ia în considerare toate aceste aspecte.

Un sistem atât de complex poate fi descris folosind metode aproximative, care au ca punct de plecare *separarea mișcării electronilor de mișcarea nucleelor*.

Masa electronului este mult mai mică față de cea a unui nucleu (diferența este de minim trei ordine de mărime), în timp ce forțele care acționează în moleculă asupra celor două categorii de particule prezintă valori comparabile. În consecință, mișcările nucleelor sunt mult mai lente față de mișcarea electronilor și au loc în regiuni spațiale mult mai restrânse, astfel încât se poate considera că nucleele ocupă poziții aproximativ fixe în moleculă.

Acest lucru poate fi pus în evidență, în mod direct, prin experimente de difracție a neutronilor în urma ciocnirilor cu molecule. Neutronii, care nu au sarcină electrică, nu interacționează cu electronii, dar interacționează puternic, prin intermediul forțelor nucleare, cu nucleele din moleculă. În urma unor astfel de experimente, s-au putut determina distanțele internucleare de echilibru în moleculele biatomice (de exemplu, $R_0 = 0,74 \text{ \AA}$ pentru H_2 și, respectiv, $1,21 \text{ \AA}$ pentru O_2) sau structura unor molecule poliatomice (de exemplu, atomul de carbon din molecula de metan CH_4 se găsește în centrul unui tetraedru regulat, iar atomii de hidrogen, în vârfuri).

În plus, măsurători asupra spectrelor moleculelor confirmă faptul că energiile asociate mișcării electronilor și mișcărilor nucleelor au ordine de mărime foarte diferite, astfel încât pot fi luate în considerare separat.

Mișcarea electronilor se descrie, astfel, în câmpul creat de nucleele fixe, aflate în configurația de echilibru, determinându-se *stările electronice* ale moleculei. Energia electronică joacă, apoi, rolul unui potențial efectiv, în care au loc deplasările nucleelor. Mai precis, în cadrul *unei stări electronice* date se realizează diferite *stări de oscilație ale nucleelor*, iar în cadrul *fiecărei stări de oscilație* se realizează diferite *stări de rotație ale nucleelor*.

Acest model este validat prin măsurători spectroscopice, care permit determinarea ordinelor de mărime ale energiilor celor trei tipuri de mișcări, precum și dispunerea relativă a celor trei tipuri de niveluri energetice.

VII.2. Spectrele moleculelor

Într-o primă aproximație, o moleculă este caracterizată prin trei tipuri de niveluri energetice:

- *niveluri electronice*, asociate mișcării electronilor din moleculă, având energii E_e de ordinul a câțiva eV, tipic 1–10 eV;
- *niveluri de oscilație*, asociate mișcării de oscilație a nucleelor, având energii E_{osc} de ordinul $10^{-2} - 10^{-1}$ eV;
- *niveluri de rotație*, asociate mișcării de rotație a structurii constituite din nucleee, având energii E_{rot} de ordinul $10^{-4} - 10^{-3}$ eV.

În această aproximație, energia totală E a unei molecule poate fi scrisă drept suma energiilor corespunzătoare celor trei tipuri de mișcări

$$E = E_e + E_{osc} + E_{rot}. \quad (VII.1)$$

Desigur, într-o tratare mai precisă trebuie luate în considerare și interacțiunile dintre cele trei tipuri de mișcări (cuplajele dintre mișcarea electronilor și mișcarea nucleelor și cuplajele dintre mișcările nucleelor), care conduc la introducerea unor termeni de corecție în expresia energiei

$$E = E_e + E_{osc} + E_{rot} + \Delta E_{e-osc} + \Delta E_{e-rot} + \Delta E_{osc-rot}. \quad (VII.2)$$

Disponerea nivelurilor energetice ale unei molecule este descrisă schematic în Figura VII.1.

- Molecula are un ansamblu de niveluri electronice.
- Fiecare nivel electronic E_e cuprinde un ansamblu de niveluri de oscilație, astfel încât nivelurile de oscilație pot fi considerate *structura fină a unui nivel electronic*.
- Fiecare nivel de oscilație E_{osc} cuprinde un ansamblu de niveluri de rotație, astfel încât nivelurile de rotație pot fi considerate *structura fină a unui nivel de oscilație*.

Datorită dispunerii nivelurilor și a ordinelor de mărime ale energiilor E_e , E_{osc} și E_{rot} , spectrele moleculelor se situează, în ordinea crescătoare a energiilor disponibile pentru excitare, în trei regiuni spectrale distincte, conform reprezentării din Figura VII.1:

- *spectre de rotație*, care implică energii de ordinul $10^{-4} - 10^{-3}$ eV, rezultă în urma tranzițiilor între niveluri de rotație, obținându-se spectre de linii (linii foarte apropiate între ele) situate în domeniul infraroșu (IR) îndepărtat – microunde;

- *spectre de oscilație- rotație*, pentru care tranzițiile au loc între niveluri de oscilație, cu energii de ordinul $10^{-2} - 10^{-1}$ eV, conducând la obținerea unor spectre de bandă situate în domeniul infraroșu (IR);
- *spectre electronice*, care rezultă prin tranziții între niveluri electronice, cu energii de ordinul a câțiva eV, ce conduc la obținerea unor spectre de bandă situate în domeniul ultraviolet-vizibil (UV-VIS).

Într-o tratare mai precisă, în care se iau în considerare și cuplajele dintre cele trei tipuri de mișcări, tabloul stărilor energetice moleculare se complică. Însă, într-o primă aproximație, descrierea stărilor de mișcare și interpretarea spectrelor moleculelor se face suficient de bine prin separarea regiunilor spectrale menționate mai sus.

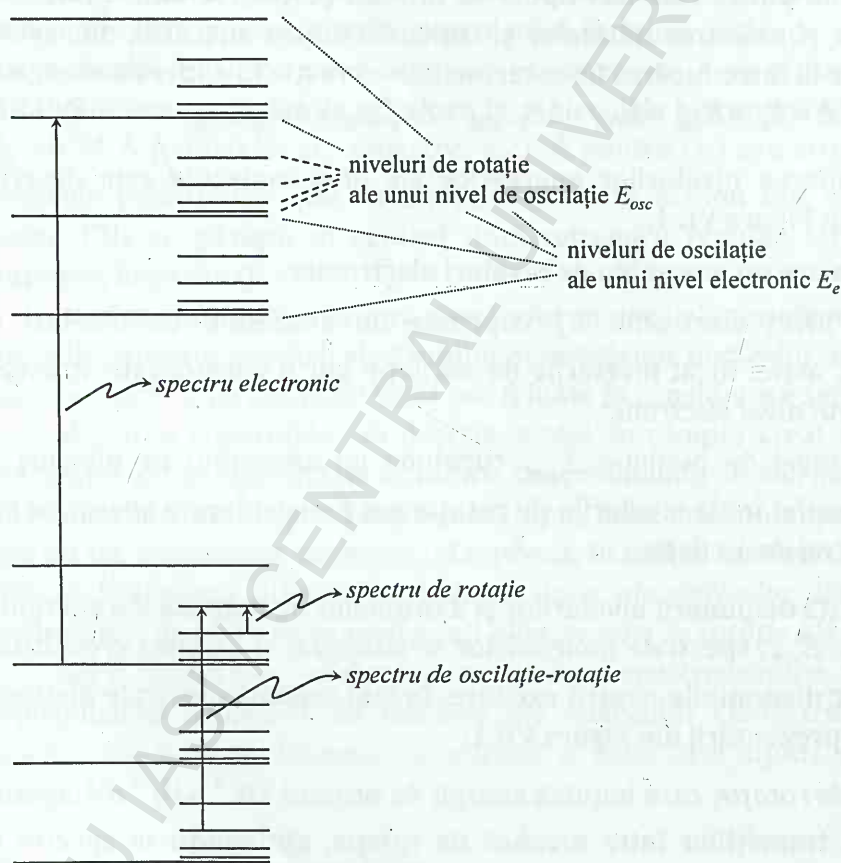


Figura VII.1.

Reprezentare schematică a diagramei energetice a unei molecule și a tranzițiilor între niveluri, figurate în absorbție, care conduc la obținerea spectrelor moleculelor

Studiul spectrelor moleculelor prezintă o importanță deosebită, deoarece spectrele moleculelor stau la baza unor metode spectroscopice care permit analiza aspectelor legate de structura și dinamica moleculară.

- ♦ Spectrele atomilor și moleculelor se pot obține în emisie sau în absorbție. Procesele de emisie au loc în urma dezexcitărilor, adică a tranzițiilor de pe niveluri de energie mai mare pe niveluri de energie mai mică, iar procesele de absorbție au loc în urma excitărilor, adică a tranzițiilor de pe niveluri de energie mai mică pe niveluri de energie mai mare. La o tranziție poate fi emis sau absorbit un foton, cu energia egală cu diferența de energie între cele două niveluri între care are loc tranziția. În practică, spectrele moleculelor se obțin, aproape în exclusivitate, în absorbție.
- ♦ Orice tranziție radiativă respectă regulile de selecție referitoare la numerele cuantice ale nivelurilor între care are loc tranziția.
- ♦ Spectrele de rotație sunt singurele spectre asociate unui singur tip de mișcare în moleculă. Tranzițiile între nivelurile de rotație (ale aceluiași nivel de oscilație) duc numai la modificarea stării de rotație a moleculei.
- ♦ Energia corespunzătoare tranzițiilor între nivelurile de oscilație ale moleculei depășește, cu cel puțin un ordin de mărime, energia care intervine la tranzițiile între niveluri de rotație, ceea ce face ca excitarea nivelurilor de oscilație ale unei molecule să fie însoțită și de excitarea nivelurilor de rotație ale unui nivel de oscilație dat. Practic, întotdeauna, odată cu modificarea stării de oscilație a moleculei, se modifică și starea de rotație a acesteia. În consecință, spectre de oscilație pură se pot obține doar pentru un număr foarte restrâns de molecule, acestea constituind, de fapt, excepții de la comportamentul general al moleculelor.

Spectrul care reflectă modificările în starea de oscilație a moleculei este, în consecință, un spectru combinat, care apare în urma modificării ambelor forme de energie, de oscilație și de rotație, și se numește *spectru de oscilație-rotatie*.

Astfel, chiar dacă, în limbajul curent, în spectroscopie, se poate vorbi simplu despre spectre de oscilație ale moleculelor, se înțelege prin aceasta că este vorba despre spectre de oscilație-rotatie.

- ♦ Această discuție poate fi generalizată pentru tranzițiile între nivelurile electronice. Fiecare nivel electronic E_e are propriul ansamblu de niveluri de oscilație, iar fiecare nivel de oscilație are propriul ansamblu de niveluri de rotație, astfel încât, în fiecare stare electronică molecula se poate afla pe diferite niveluri de oscilație și diferite niveluri de rotație (Figura VII.1). Tranzițiile între niveluri electronice conduc, atunci, la modificarea tuturor celor trei forme de energie, iar spectrul electronic reflectă modificarea atât a stării electronice a moleculei, cât și a stării de oscilație și a stării de rotație ale acesteia.

VII.3. Spectrul radiației electromagnetice și aplicații

Radiația electromagnetică este caracterizată prin două proprietăți: periodicitate și amplitudine.

Periodicitatea poate fi exprimată prin trei mărimi fizice: lungime de undă λ , număr de undă $\tilde{\nu}$ și frecvență ν , legate între ele prin relațiile

$$\lambda = \frac{c}{\nu}, \quad \tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}, \quad \nu = \frac{c}{\lambda}, \quad (\text{VII.3})$$

unde c este viteza luminii în vid.

Aceste mărimi pot fi exprimate și în energie a fotonilor (cuantele radiației), prin

$$E = h\nu. \quad (\text{VII.4})$$

Transformările între aceste mărimi se fac, astfel, prin operații de calcul foarte simple.

Clasificarea regiunilor spectrale are la bază cele patru mărimi fizice de mai sus, iar intervalele spectrale pot fi exprimate, pentru oricare dintre acestea, în unități adecvate, în funcție de aplicație. Trebuie reținut însă că spectrul radiației electromagnetice se corelează direct cu energiile atomilor și moleculelor, astfel încât energia reprezintă, de fapt, parametrul de bază ce determină caracteristicile radiației electromagnetice.

Intervalul spectral cel mai important în spectroscopie este $10^2 - 10^{10}$ Å.

Fiind vorba despre un interval larg, în practică sunt utilizate mai multe unități de măsură pentru a descrie diferitele regiuni spectrale, în special pentru lungimea de undă a radiației λ .

De exemplu, în spectroscopia de absorbție, λ este exprimată în regiunea IR (infraroșu) în micrometri (μm), iar în regiunea UV (ultraviolet), în nanometri (nm) sau Ångströmi (Å).

Numărul de undă $\tilde{\nu}$ este exprimat, în general, în cm^{-1} , frecvența este exprimată, de obicei, în unități SI, Hertz (Hz) sau s^{-1} , iar energia fotonilor, în unități adecvate în fizica cuantică, adică eV.

Luând în considerare ordinele de mărime, rezultă

$$\begin{aligned} \tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] &\sim \frac{1}{\lambda [\text{cm}]}, \\ \nu [\text{Hz}] &\sim \frac{10^8}{\lambda [\text{m}]}, \\ E [\text{eV}] &\sim \frac{10^{-6}}{\lambda [\text{m}]} \end{aligned} \quad (\text{VII.5})$$

Schema din Figura VII.2 prezintă o clasificare a regiunilor spectrale, după ordinele de mărime ale celor patru mărimi.

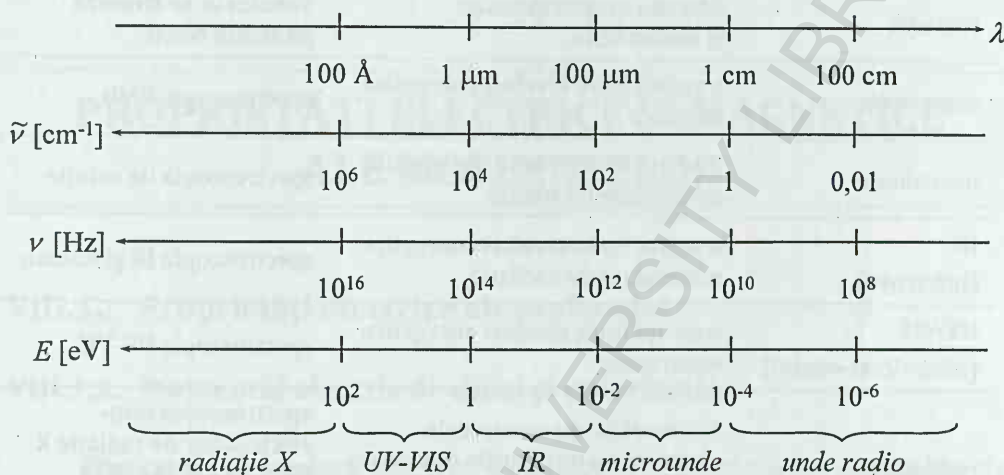


Figura VII.2.

Clasificarea regiunilor spectrului radiației electromagnetice

Este important de reținut că regiunile spectrale nu sunt delimitate exact, în unele clasificări apărând, uneori, diferențe de o unitate în ordinele de mărime, dar schema prezentată oferă o imagine de ansamblu utilă, cu un algoritm simplu, în care diferențele între parametrii λ , $\tilde{\nu}$, ν sau E , în regiunile spectrale învecinate, sunt de două ordine de mărime.

Tabelul VII.1 prezintă tehnicile spectroscopice corespunzătoare diferitelor regiuni spectrale, precum și procesele, din sistemele atomice, cărora le sunt asociate.

Tabel VII.1. Regiunile spectrului electromagnetic și tehnicile spectroscopice corespunzătoare

Radiația	Efectele asupra atomilor și moleculelor	Tehnica ce se bazează pe aceste efecte
unde radio	tranziții între niveluri energetice nucleare	spectroscopia RMN
microunde	tranziții între niveluri energetice moleculare de rotație	spectroscopia de rotație
IR (infraroșu)	tranziții între niveluri energetice moleculare de oscilație	spectroscopia IR și Raman
UV-VIS (ultraviolet-vizibil)	tranziții între niveluri energetice electronice	spectroscopia UV-VIS
radiația X	1) absorbție cu scoatere de electroni de pe păturile interioare	spectroscopia foto-electronilor de radiație X (XPS, EXAFS, XANES)
	2) reflexie	difracția radiației X

PROPRIETĂȚI ELECTRICE ȘI MAGNETICE ALE MOLECULELOR

VIII.1. Proprietăți electrice ale moleculei

VIII.1.a. Momentul electric de dipol și polarizația

Din punct de vedere electric, o moleculă reprezintă un ansamblu de sarcini electrice pozitive și negative. Sarcinile pozitive sunt nucleele sau ionii pozitivi, iar cele negative sunt electronii.

Proprietățile electrice ale unei molecule sunt determinate de distribuția de sarcină electrică din sistem și de comportamentul sarcinilor electrice constituate sub acțiunea unui câmp electric, fiind descrise sugestiv prin *momentul electric de dipol*.

Se consideră o sarcină electrică q , care are vectorul de poziție $\vec{r}$ față de un punct de referință O . Momentul electric de dipol al sarcinii q față de punctul O se definește ca

$$\vec{p} = q\vec{r}, \quad (\text{VIII.1})$$

fiind un vector care are direcția vectorului $\vec{r}$, iar sensul, în funcție de semnul sarcinii electrice q („+” sau „-”).

Dacă se consideră un sistem de sarcini electrice q_i , având vectorii de poziție $\vec{r}_i$ față de punctul de referință O , momentul electric de dipol al acestui sistem față de punctul O este

$$\vec{p} = \sum_i q_i \vec{r}_i. \quad (\text{VIII.2})$$

Se demonstrează că, *dacă sistemul de sarcini este neutru în ansamblu din punct de vedere electric*, cum este, de exemplu, o moleculă neutră, adică

$$\sum_i q_i = 0, \quad (\text{VIII.3})$$

momentul electric de dipol este independent de punctul de referință O , fiind, astfel, o caracteristică a sistemului.

În acest caz, momentul electric de dipol depinde numai de *structura moleculei*, fiind independent de alegerea sistemului de coordonate.

Momentul electric de dipol al unei molecule poate fi descris direct, prin introducerea centrelor de sarcină pozitivă și negativă (Figura VIII.1), definite prin

$$\begin{aligned} \bar{r}^+ &= \frac{\sum_i q_i^+ \bar{r}_i^+}{\sum_i q_i^+}, \\ \bar{r}^- &= \frac{\sum_i q_i^- \bar{r}_i^-}{\sum_i q_i^-}, \end{aligned} \quad (\text{VIII.4})$$

unde indicii „+” și „-” se referă la sarcinile pozitive, respectiv cele negative din sistem. Cele două centre de sarcină reprezintă, practic, cei doi „poli electrici” ai moleculei.

Sarcina pozitivă și, respectiv, cea negativă, totală, a moleculei, sunt

$$\begin{aligned} q^+ &= \sum_i q_i^+, \\ q^- &= \sum_i q_i^-, \end{aligned} \quad (\text{VIII.5})$$

iar pentru o moleculă neutră

$$q^+ = -q^- = q, \quad (\text{VIII.6})$$

astfel încât

$$\sum_i q_i = q^+ + q^- = q - q = 0. \quad (\text{VIII.7})$$

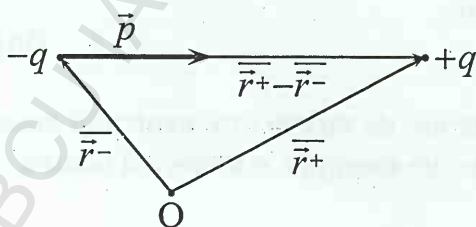


Figura VIII.1.

Momentul electric de dipol al unui sistem de sarcini neutru

Momentul electric de dipol, dat de relația (VIII.2), devine atunci

$$\vec{p} = q(\vec{r}^+ - \vec{r}^-). \quad (\text{VIII.8})$$

Relația (VIII.8) demonstrează că momentul electric de dipol al unei molecule, determinat de distribuția de sarcină a acesteia, este legat direct de structura și simetria moleculei.

$\vec{p}$ este un vector care are direcția axei care trece prin centrul sarcinilor pozitive și centrul sarcinilor negative, sensul de la „-” la „+” (Figura VIII.1), iar mărimea egală cu produsul dintre sarcina q și distanța dintre cele două centre de sarcină (cei doi poli electrici), care poate fi notată simplu

$$d = |\vec{r}^+ - \vec{r}^-|, \quad (\text{VIII.9})$$

astfel încât momentul electric de dipol este în mărime

$$p = qd. \quad (\text{VIII.10})$$

Momentul electric de dipol $\vec{p}$, pe care îl posedă o moleculă în absența oricăror factori externi, numai datorită structurii sale, se numește *moment electric de dipol permanent*. Acest parametru stă la baza clasificării moleculelor, din punct de vedere electric, în două categorii.

- *Moleculele polare* sunt moleculele care au moment electric de dipol permanent $\vec{p} \neq 0$. În aceste molecule, centrul sarcinilor negative nu coincide cu centrul sarcinilor pozitive.
- *Moleculele nepolare* sunt moleculele care nu au moment electric de dipol permanent, adică $p = 0$. Aceste molecule au o astfel de simetrie, încât centrul sarcinilor negative și centrul sarcinilor pozitive *coincid*.

O evaluare a ordinului de mărime al momentului de dipol permanent pentru moleculele polare ia în considerare că sarcina q este de ordinul sarcinii electrice elementare, iar distanța d dintre centrele de sarcină pozitivă și negativă din sistem, în molecule simple, este cel mult de ordinul de mărime al dimensiunii atomilor sau distanțelor internucleare, adică

$$q \sim 10^{-19} \text{ C}, d \sim 10^{-10} \text{ Å} \Rightarrow p \sim 10^{-30} - 10^{-29} \text{ C} \cdot \text{m}. \quad (\text{VIII.11})$$

Momentul electric de dipol este exprimat frecvent într-o unitate de măsură adecvată ordinului său de mărime, numită Debye, definită ca

$$1 \text{ Debye} = 1 \text{ D} = 3,335 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}. \quad (\text{VIII.12})$$

Momentul electric de dipol caracterizează, așadar, constituenții atomici ai substanței și determină parametrii macroscopici ai substanței, accesibili în măsurători experimentale.

- ◆ În limbajul curent, în loc de moment electric de dipol se spune doar *moment de dipol*. Desigur, o moleculă poate avea și moment magnetic de dipol, dar acesta este numit, de obicei, doar *moment magnetic*, astfel încât confuzia este destul de ușor de evitat.
- ◆ Principalele procese care au loc în substanță sub acțiunea câmpului electric sunt *conducția și polarizarea*.

Conducția electrică se datorează sarcinilor electrice libere, adică cele capabile de deplasare pe domenii mari, ce depășesc cu două – trei ordine de mărime dimensiunile constituenților atomici (atomi, ioni, molecule) ai substanței.

Polarizarea se datorează sarcinilor electrice legate, adică celor care se pot deplasa numai pe domenii comparabile cu cele ale constituenților atomici. De exemplu, în molecule formate numai prin legături simple între atomi, toți electronii de valență sunt localizați, în perechi, pe legături chimice individuale, astfel încât se pot deplasa numai în regiuni spațiale cu dimensiuni de ordinul dimensiunilor atomice. Delocalizarea electronilor de valență, întâlnită în grupurile aromatice și în cele în care există alternanță de legături simple și duble, duce la proprietăți de conducție electrică ale moleculelor, așa cum s-a prezentat în secțiunea VI.5.

În orice substanță au loc, întotdeauna, ambele procese, dar, în funcție de constituenții atomici și legăturile chimice dintre aceștia, este dominant unul sau celălalt. Astfel, în metale domină conducția electrică, iar în izolatori (dielectrics) domină polarizarea.

Procesele care au loc în dielectrics sub acțiunea câmpului electric sunt cunoscute sub denumirea generală de *polarizare*. Starea de polarizare a unei substanțe se caracterizează prin mărimea numită *polarizație*, notată $\vec{P}$, definită ca *momentul de dipol al unității de volum*. $\vec{P}$ este, așadar, rezultanta momentelor de dipol individuale din unitatea de volum a substanței.

Polarizația, definită în acest mod, este o mărime volumică și depinde de câmpul electric aplicat printr-o relație de proporționalitate, valabilă pentru dielectrics omogeni și izotropi (așa-numiții dielectrics „perfecti”)

$$\vec{P} = (\epsilon_r - 1) \epsilon_0 \vec{\mathcal{E}}, \quad (\text{VIII.13})$$

unde $\vec{\mathcal{E}}$ este intensitatea câmpului electric, ϵ_0 – permitivitatea electrică a vidului, iar ϵ_r – permitivitatea electrică relativă a materialului, numită și *constantă dielectrică*.

În practică, pentru a caracteriza capacitatea de polarizare a unei substanțe, se utilizează o mărime numită *polarizație molară*, notată, de obicei, $\mathcal{P}$, descrisă prin relația

$$\mathcal{P} = \frac{M}{\rho} \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2}, \quad (\text{VIII.14})$$

unde M este masa molară a moleculelor acelei substanțe, iar ρ – densitatea substanței.

VIII.1.b. Polarizația de deplasare

Sarcinile electrice dintr-o moleculă răspund la acțiunea unui câmp electric. Astfel, dacă asupra unei molecule acționează un câmp electric, continuu și omogen, de intensitate $\vec{\mathcal{E}}$, sarcinile electrice din moleculă se deplasează după direcția câmpului electric, conform relației generale

$$m\vec{r} = q\vec{\mathcal{E}}, \quad (\text{VIII.15})$$

care arată că toate sarcinile se deplasează după direcția câmpului aplicat, dar sensul deplasării depinde de semnul sarcinii. Sarcinile de semne opuse se deplasează în sensuri opuse. Astfel, în moleculă se produce o separare a sarcinilor pozitive și negative și se creează doi poli electrici.

Sub acțiunea câmpului electric aplicat din exterior, într-o moleculă se induce, astfel, un moment de dipol, numit *moment electric de dipol indus*, printr-un mecanism de *deplasare a sarcinilor electrice*.

Desigur, deplasarea sarcinilor dintr-o moleculă are loc pe distanțe foarte mici, mult inferioare dimensiunii moleculei, deoarece molecula este un sistem stabil, în care toate sarcinile electrice sunt puternic legate.

Deoarece sarcinile pozitive se deplasează în sensul câmpului, iar cele negative, în sens opus, momentul de dipol indus, notat $\vec{p}_i$, are direcția și sensul câmpului electric $\vec{\mathcal{E}}$ aplicat (Figura VIII.2).

Fenomenul poartă numele de *polarizare de deplasare*, iar starea de polarizare a substanței este caracterizată prin *polarizația de deplasare*.

Deplasarea sarcinilor electrice este un fenomen general, care are loc indiferent de natura moleculelor unei substanțe.

Polarizația de deplasare reprezintă, așadar, momentul de dipol indus al unității de volum a substanței. În cazul unei substanțe formate dintr-un singur tip de molecule, acestea vor avea același moment de dipol indus $\vec{p}_i$ într-un câmp dat, polarizația fiind

$$\vec{P}_d = n_0 \vec{p}_i, \quad (\text{VIII.16})$$

unde n_0 este numărul de molecule din unitatea de volum, iar indicele „d” se referă la „deplasare”. $\vec{P}_d$ are direcția și sensul câmpului aplicat.

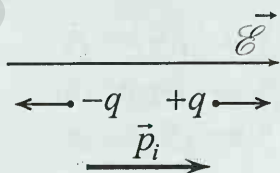


Figura VIII.2.

Deplasarea sarcinilor electrice
și momentul de dipol indus

Deplasarea sarcinilor electrice sub acțiunea câmpului electric este independentă de agitația termică și ciocnirile între molecule, de aceea polarizația de deplasare *nu depinde de temperatură*.

Polarizația de deplasare depinde însă de *structura moleculelor*, care determină capacitatea de polarizare a acestora. Astfel, momentul de dipol indus într-o moleculă este descris prin

$$\vec{p}_i = \alpha \vec{\mathcal{E}}_L, \quad (\text{VIII.17})$$

unde $\vec{\mathcal{E}}_L$ este câmpul electric local, care acționează efectiv asupra moleculei, iar α *polarizabilitatea electrică* a moleculei.

Câmpul local $\vec{\mathcal{E}}_L$ are direcția și sensul câmpului aplicat $\vec{\mathcal{E}}$, dar diferă în mărime de acesta, fiind mai mare, datorită câmpurilor electrice asociate dipolilor învecinați ai moleculei, conform ecuației lui Lorentz

$$\vec{\mathcal{E}}_L = \frac{\epsilon_r + 2}{3} \vec{\mathcal{E}}. \quad (\text{VIII.18})$$

Relațiile (VIII.17) și (VIII.18) arată că momentul de dipol indus are direcția și sensul câmpului aplicat $\vec{\mathcal{E}}$, iar mărimea momentului indus este proporțională cu intensitatea câmpului aplicat.

Rezultă, astfel, că polarizația de deplasare este

$$\vec{P}_d = n_0 \alpha \vec{\mathcal{E}}_L = n_0 \alpha \frac{\epsilon_r + 2}{3} \vec{\mathcal{E}}. \quad (\text{VIII.19})$$

Din relațiile (VIII.13) și (VIII.19), rezultă

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{n_0 \alpha}{3 \epsilon_0}, \quad (\text{VIII.20})$$

cunoscută ca relația Clausius-Mossotti. Această formulă leagă constanta dielectrică a materialului de polarizabilitatea electrică a moleculelor.

Ținând seama că numărul de molecule din unitatea de volum este

$$n_0 = \frac{N_A \rho}{M}, \quad (\text{VIII.21})$$

unde N_A este numărul lui Avogadro, polarizația molară de deplasare, dată de relația (VIII.14), devine

$$\mathcal{P}_d = \frac{N_A \alpha}{3 \epsilon_0}. \quad (\text{VIII.22})$$

- ♦ Polarizația indusă se produce atât prin deplasarea electronilor, $\mathcal{P}_{\text{electronic}}$, cât și a ionilor dintr-o moleculă, $\mathcal{P}_{\text{ionic}}$. Pentru cea de a doua, se folosește și termenul de *deplasare atomică*, prin care se înțelege că este vorba despre acea parte a atomului, nucleu sau ion, fără electronii de valență. Astfel, în general

$$\mathcal{P} = \mathcal{P}_{\text{electronic}} + \mathcal{P}_{\text{ionic}}.$$

Datorită diferenței mari de masă între nuclee și electroni,

$$\mathcal{P}_{\text{ionic}} \ll \mathcal{P}_{\text{electronic}},$$

astfel încât polarizația de deplasare se datorează, de multe ori, numai deplasării electronilor.

Există însă și materiale pentru care polarizația nu se datorează deplasării norilor electronici care înconjoară atomii, ci mișcării relative a atomilor. De exemplu, aplicarea unui câmp electric asupra unui cristal duce la separarea sarcinilor, prin deplasarea cationilor și anionilor din nodurile rețelei cristaline față de pozițiile de echilibru. Cationii se deplasează către electrodul negativ (catod), iar anionii, către electrodul pozitiv (anod), producând polarizarea materialului. Electronii de valență, care aparțin întregului cristal, nu contribuie la polarizație, astfel încât aceasta conține doar termenul $\mathcal{P}_{\text{ionic}}$.

Relația (VIII.17) este valabilă numai pentru molecule izotrope, cu simetrie sferică, pentru care α este o constantă (un scalar). În general, o moleculă se polarizează diferit, sub acțiunea câmpului electric, după diferite direcții în spațiu, iar α este reprezentată prin tensorul *polarizabilitate electrică*, scris sub forma unei matrice

$$\alpha_{jk} = \begin{pmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{13} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & \alpha_{23} \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & \alpha_{33} \end{pmatrix}. \quad (\text{VIII.23})$$

Se poate arăta că tensorul polarizabilitate este simetric

$$\alpha_{12} = \alpha_{21}, \alpha_{23} = \alpha_{32}, \alpha_{31} = \alpha_{13}. \quad (\text{VIII.24})$$

În plus, se poate selecta un sistem de axe ortogonal, mobil, legat de moleculă, astfel încât componentele nediagonale ale tensorului (VIII.23) să se anuleze. Componentele momentului indus după cele trei direcții devin atunci

$$\begin{aligned} p_1 &= \alpha_{11} \mathcal{E}_{11} = \alpha_x \mathcal{E}_x = p_x \\ p_2 &= \alpha_{22} \mathcal{E}_{22} = \alpha_y \mathcal{E}_y = p_y \\ p_3 &= \alpha_{33} \mathcal{E}_{33} = \alpha_z \mathcal{E}_z = p_z \end{aligned} \quad (\text{VIII.25})$$

În unele aplicații, poate fi utilizată valoarea medie a polarizabilității, definită ca

$$\bar{\alpha} = \frac{\alpha_x + \alpha_y + \alpha_z}{3}, \quad (\text{VIII.26})$$

astfel încât momentul de dipol indus se poate scrie

$$p_i = \bar{\alpha} \mathcal{E}_L, \quad (\text{VIII.27})$$

iar polarizația molară de deplasare devine

$$\mathcal{P}_d = \frac{N_A \bar{\alpha}}{3 \varepsilon_0}. \quad (\text{VIII.28})$$

Polarizabilitatea electrică este de ordinul $\bar{\alpha} \sim 10^{-41} - 10^{-40} \text{ F} \cdot \text{m}$. Rezultă atunci că momentul de dipol indus, deși depinde de intensitatea câmpului electric aplicat, este întotdeauna foarte mic, în comparație cu momentul de dipol permanent.

- ♦ De exemplu, într-un condensator plan, cu distanța dintre armături de 2 mm, între plăcile căruia se aplică o diferență de potențial 20 kV, se obține un câmp electric uniform de intensitate 10^7 V/m , care induce momente de dipol de ordinul $10^{-34} - 10^{-33} \text{ C} \cdot \text{m}$, adică aproximativ cu trei-patru ordine de mărime mai mici decât momentele de dipol permanente.

VIII.1.c. Polarizația de orientare

Moleculele polare au, datorită structurii lor, un moment de dipol permanent $\vec{p}$. În absența câmpului electric, însă, substanțele nu sunt polarizate, chiar dacă sunt constituite din molecule polare.

Moleculele unei substanțe se află întotdeauna în mișcare, datorită agitației termice. Astfel, în absența câmpului, moleculele și, implicit, momentele lor de dipol permanente $\vec{p}$ sunt orientate cu egală probabilitate după toate direcțiile în spațiu. Mai mult, ciocnirile între molecule modifică, în fiecare moment, direcțiile momentelor de dipol, astfel încât rezultanta, prin compunere vectorială, a momentelor de dipol permanente din unitatea de volum este nulă, iar polarizația $P=0$.

La aplicarea unui câmp electric uniform, de intensitate $\vec{\mathcal{E}}$, momentele de dipol interacționează cu acest câmp, energia de interacțiune fiind dată de

$$E_{\mathcal{E}} = -\vec{p} \cdot \vec{\mathcal{E}}_L = -|\vec{p}| \cdot \mathcal{E}_L \cdot \cos(\vec{p}, \vec{\mathcal{E}}_L), \quad (\text{VIII.29})$$

unde $\vec{\mathcal{E}}_L$ este câmpul electric local, care acționează efectiv asupra moleculei.

Relația dintre câmpul electric local $\vec{\mathcal{E}}_L$ și câmpul electric aplicat $\vec{\mathcal{E}}$, diferită față de cea din cazul moleculelor nepolare, este dată de formula lui Onsager

$$\vec{\mathcal{E}}_L = \frac{3\epsilon_r}{2\epsilon_r + 1} \vec{\mathcal{E}}. \quad (\text{VIII.30})$$

În urma interacțiunii, dipolii electrici, adică moleculele, tind să se orienteze, astfel încât energia de interacțiune $E_{\mathcal{E}}$ să fie *minimă*.

Ținând seama de relațiile (VIII.29) și (VIII.30), energia de interacțiune este minimă atunci când unghiul dintre vectorii $\vec{p}$ și $\vec{\mathcal{E}}$ este 0° , adică $\vec{p}$ și $\vec{\mathcal{E}}$ au aceeași direcție și același sens.

Rezultă că, sub acțiunea câmpului electric, momentele de dipol tind să se orienteze, astfel încât să se alinieze după direcția și sensul câmpului. În acest caz, rezultanta momentelor de dipol din unitatea de volum nu mai este nulă, iar polarizația $\vec{P} \neq 0$.

Alinierea obținută nu poate fi perfectă, pentru că ciocnirile între molecule, determinate de agitația termică, modifică orientarea momentelor de dipol. Astfel, nu este posibilă decât o *alinieare parțială* a momentelor de dipol permanente ale moleculelor sub acțiunea unui câmp electric. Gradul de aliniere a momentelor de dipol în câmp *depinde de temperatură*, fiind cu atât mai mare, cu cât temperatura este mai scăzută.

Fenomenul descris se numește *polarizare de orientare*, iar starea de polarizare a substanței este caracterizată prin *polarizația de orientare*.

Polarizația de orientare se calculează prin sumarea componentelor momentelor de dipol, după direcția câmpului, ale tuturor moleculelor din unitatea de volum, unde trebuie luată în considerare probabilitatea orientării momentelor, față de câmp, după diferite unghiuri cuprinse între 0° și 180° .

Dacă se presupune că substanța conține un singur tip de molecule, iar fiecare moleculă posedă un moment de dipol permanent având mărimea p , se demonstrează că polarizația molară de orientare, într-un câmp electric uniform, este

$$\mathcal{P}_o \approx \frac{N_A}{3\epsilon_0} \frac{p^2}{3KT}, \quad (\text{VIII.31})$$

unde K este constanta Boltzmann, T – temperatura, iar indicele „o” se referă la „orientare”.

Relația (VIII.31) este o aproximație valabilă pentru câmpuri electrice uzuale, pentru care

$$p \cdot \mathcal{E}_L \ll KT, \quad (\text{VIII.32})$$

astfel încât gradul de aliniere al dipolilor este scăzut.

- ♦ Formula generală a polarizației molare de orientare este

$$\mathcal{P}_o = N_A p \left[\coth\left(\frac{p\mathcal{E}_L}{KT}\right) - \frac{KT}{p\mathcal{E}_L} \right]$$

și se aplică numai pentru câmpuri electrice suficient de intense.

Această relație este de forma $\mathcal{P}_o = \mathcal{P}_{o\max} \cdot \mathcal{L}(x)$, unde $\mathcal{P}_{o\max} = N_A p$ este polarizația

maximă, obținută în cazul în care toate moleculele ar fi orientate după direcția și sensul câmpului, iar $\mathcal{L}(x) = \coth x - \frac{1}{x}$ este funcția lui Langevin. În formula

polarizației, $x = \frac{p\mathcal{E}_L}{KT}$. La limită, pentru $x \ll 1$, adică (VIII.32), relația generală a

polarizației molare de orientare trece în forma mai simplă (VIII.31).

- ♦ Există o categorie de materiale cu proprietăți speciale, care păstrează polarizația produsă de câmpul electric și după înlăturarea acestuia. Efectul se datorează faptului că rotația moleculelor (orientarea) necesită o activare termică, iar în absența activării, moleculele și, implicit, momentele de dipol rămân orientate. Aceste materiale electrostrictive sau piezoelectrice se numesc *electreți* și constituie analogul, în câmp electric, al magneților.

Relația (VIII.31) descrie numai contribuția dipolilor permanenți la polarizarea substanței. Formula completă a polarizației trebuie să țină seama însă și de contribuția dipolilor induși, care se creează în molecule, indiferent de natura acestora, datorită deplasării sarcinilor electrice.

Relația generală a polarizației molare, în câmp electric constant și uniform, sumează, atunci, relațiile (VIII.31) și (VIII.28),

$$\mathcal{P} = \mathcal{P}_o + \mathcal{P}_d, \quad (\text{VIII.33})$$

de unde rezultă

$$\mathcal{P} \approx \frac{N_A}{3\epsilon_0} \left(\frac{p^2}{3KT} + \bar{\alpha} \right). \quad (\text{VIII.34})$$

Formula (VIII.34) este generală și se aplică indiferent de tipul de molecule, fiind cunoscută ca *relația lui Debye*. Pentru molecule nepolare, pentru care $p=0$ (VIII.34), se reduce la (VIII.28).

- ◆ Deși $\mathcal{P}_d \ll \mathcal{P}_o$, contribuția polarizației de deplasare nu poate fi neglijată.

Polarizarea moleculelor este puternic influențată de frecvență, iar la aplicarea unui câmp electric alternativ, polarizația depinde de domeniul spectral.

La frecvențe joase ale câmpului se manifestă toate componentele polarizației, după care aceasta începe să scadă pe măsură ce frecvența câmpului crește.

O primă scădere apare într-un interval care poate fi situat în domeniul undelor radio sau al microundelor, în care moleculele și, implicit, dipolii moleculari nu se mai pot roti (orienta) suficient de rapid, din cauza inerției, pentru a rămâne în fază cu câmpul. În consecință, contribuția mecanismului de polarizare de orientare scade apreciabil. În general, cu cât masele implicate sunt mai mari, cu atât este mai lent răspunsul la aplicarea sau înlăturarea câmpului, iar în consecință, frecvența de relaxare este mai joasă (timpul de relaxare este definit ca timpul în care molecula trece de la o orientare stabilă la alta). Polarizația măsurată experimental se reduce, astfel, la polarizația de deplasare $\mathcal{P}_d$.

O a doua scădere semnificativă apare pentru un interval din domeniul IR, începând din care nucleele nu mai pot oscila cu acele frecvențe, iar contribuția termenului $\mathcal{P}_{ionic}$ devine neglijabilă.

Cea de a treia scădere este asociată mecanismului de polarizare electronică și se produce într-un interval situat în domeniul UV-VIS, începând din care nici electronii nu mai pot urmări oscilațiile câmpului, încât dispare și $\mathcal{P}_{electronic}$.

Pentru frecvențe și mai mari, nu mai există, practic, niciun mecanism de polarizare.

- ◆ Conform teoriei electromagnetice a luminii formulate de Maxwell, constanta dielectrică a unei substanțe ϵ_r este legată de indicele său de refracție n prin relația $\epsilon_r \approx n^2$.

Rezultă, astfel, că indicele de refracție, măsurat în domeniul vizibil sau UV, furnizează informații numai despre acea parte a constantei dielectrice care se datorează polarizației electronice. Dacă indicele de refracție se măsoară în domeniul IR, acesta furnizează informații despre întreaga polarizație de deplasare.

Astfel, măsurătorile de refracție pot oferi informații despre polarizabilitatea medie a unei molecule, iar prin aceasta, asupra deformabilității învelișului electronic și, implicit, asupra tipului legăturilor în care este angajat un anumit atom și a energiilor de legătură ale electronilor în moleculă.

Datorită acestei proprietăți, măsurătorile refractometrice sunt folosite ca metode de studiu ale structurii moleculelor și legăturilor chimice din molecule.

VIII.1.d. Momentul electric de dipol și structura moleculei

Momentul electric de dipol al moleculelor prezintă o importanță deosebită, deoarece permite rezolvarea unor probleme de structură moleculară. Mărimea momentului de dipol furnizează informații privind simetria moleculelor, configurația spațială a acestora, rotația internă în molecule, permite identificarea izomerilor, determinarea polarității diferiților atomi sau grupe de atomi față de un nucleu din moleculă ș.a.

Tendința unui atom de a atrage electronii altor atomi, atunci când se află în vecinătatea acestora, definește o proprietate măsurabilă a atomilor, numită *electronegativitate*, despre care s-a vorbit și în secțiunea V.2.

Electronegativitatea caracterizează capacitatea unui atom de a atrage electronii participanți la o legătură chimică. Astfel, întotdeauna, în cazul unei legături chimice între doi atomi diferiți, electronii care participă la formarea acesteia sunt „împărțiți inegal” între cei doi atomi.

Se poate spune că cei doi electroni dintr-o pereche de electroni $\uparrow\downarrow$ care formează o legătură chimică se află, în medie, un timp mai îndelungat în vecinătatea atomului cu electronegativitate mai mare decât în vecinătatea atomului cu electronegativitate mai mică. Într-o astfel de legătură există o separare de sarcini, deoarece centrul sarcinilor negative nu coincide cu centrul sarcinilor pozitive, electronii fiind atrași mai mult spre unul dintre nuclee (nucleul atomului cu electronegativitate mai mare), iar legătura este polară.

- ♦ Cea mai cunoscută scară a electronegativității, conform IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), este cea stabilită de Pauling. Pe această scară, fluorul ${}_{9}\text{F}$ este cel mai electronegativ element, având electronegativitatea 4, în timp ce litiul ${}_{3}\text{Li}$ are electronegativitatea 1.

În general, electronegativitatea crește de la stânga spre dreapta tabelului periodic și scade de sus în jos. Bineînțeles, atomilor gazelor nobile nu li se atribuie nicio valoare, deoarece, în condiții normale, nu formează legături chimice.

Oxygenul ${}_{8}\text{O}$ este cel mai electronegativ element după fluor, având electronegativitatea 3,5, fiind, totodată, și cel mai abundent element de pe Pământ. Datorită activității sale chimice foarte ridicate, intră în compoziția majorității substanțelor „comune”. Electronegativitatea oxygenului conduce, între altele, la polaritatea ridicată a moleculei de apă și contribuie la proprietățile remarcabile ale acestei molecule.

Electronegativitatea este inclusă, de obicei, în tabelele periodice moderne (de exemplu, Figura V.3).

Nu există un simbol general acceptat pentru electronegativitate.

O aplicație importantă a electronegativității este, astfel, determinarea *polarității* unei legături chimice. O legătură chimică formată între doi atomi identici este o *legătură nepolară*, pe când legătura formată între doi atomi diferiți este, întotdeauna, o *legătură polară*.

- ◆ De exemplu, deoarece hidrogenul are electronegativitatea 2,2, iar clorul, electronegativitatea 3, acești atomi formează o moleculă polară HCl, în care atomul Cl este polul „-” al dipolului, iar atomul H, polul „+”. Molecula H_2 , pe de altă parte, în care diferența dintre electronegativitățile atomilor este nulă, este nepolară.

O legătură polară este caracterizată, așadar, printr-un moment de dipol permanent, numit *moment dipolar de legătură*.

Momentul dipolar de legătură are direcția legăturii dintre cei doi atomi și sensul de la atomul cu electronegativitate mai mare (polul „-”) către atomul cu electronegativitate mai mică (polul „+” al dipolului). Mărimea momentului dipolar de legătură este determinată de diferența dintre electronegativitățile celor doi atomi și de dimensiunile acestora, care determină distanța de separare a centrelor de sarcină pozitivă și negativă din acea legătură chimică.

Momentele dipolare de legătură permit determinarea momentului de dipol al moleculelor, folosind așa-numitul *model vectorial dipolar*.

Acest model are la bază date experimentale, care arată că, în foarte multe cazuri, momentul de dipol al unei molecule complexe este rezultanta, prin compunere vectorială, a momentelor dipolare de legătură, atribuite fiecărei legături chimice din moleculă.

Momentul de dipol al unei molecule este determinat, astfel, de polaritatea legăturilor, structura moleculei și simetria acesteia.

În acest fel, se explică simplu de ce moleculele biatomice formate din atomi identici, de exemplu, H_2 , O_2 , N_2 , Cl_2 , sunt nepolare [Figura VIII.3(a)], iar moleculele biatomice formate de atomi diferiți, de exemplu, HCl, HI, CO, sunt molecule polare [Figura VIII.3(b)].

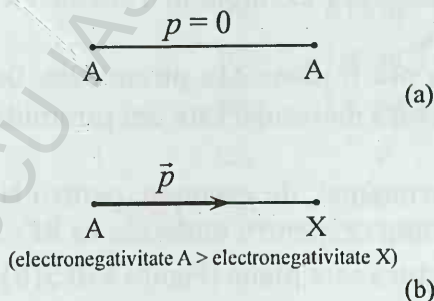


Figura VIII.3.

Modelul vectorial dipolar pentru molecule biatomice formate din atomi identici (a) și din atomi diferiți (b)

Tabelul VIII.1 prezintă exemple pentru momentul de dipol al unor molecule biatomice polare. Se observă că mărimea momentului de dipol depinde de diferența dintre electronegativitățile atomilor (a se vedea tabelul periodic din Figura V.3) și de distanța internucleară R .

Tabel VIII.1 Momente de dipol ale unor molecule biatomice polare

Molecula	R (Å)	p (C·m)	p (D)
NaCl	2,35	$2,83 \cdot 10^{-29}$	8,500
CsCl	2,93	$4,82 \cdot 10^{-29}$	14,460
HF	0,92	$6,07 \cdot 10^{-30}$	1,820
HCl	1,27	$3,57 \cdot 10^{-30}$	1,070
HBr	1,41	$2,63 \cdot 10^{-30}$	0,788
HI	1,61	$1,27 \cdot 10^{-30}$	0,382
ClI	2,32	$2,17 \cdot 10^{-30}$	0,650
BrI	2,42	$4,03 \cdot 10^{-30}$	1,210
CO	1,43	$0,33 \cdot 10^{-30}$	0,100

Moleculele triatomice pot fi liniare sau unghiulare (neliniare). Moleculele liniare pot fi nepolare, de exemplu, CO_2 [Figura VIII.4(a)], sau polare, cum este HCN [Figura VIII.4(b)]. Moleculele triatomice unghiulare sunt întotdeauna polare, de exemplu, H_2O sau SO_2 [Figura VIII.4(c, d)].

Rezultă că moleculele triatomice formate din atomi diferiți, de tipul $\text{A}-\text{B}-\text{C}$, cum este, de exemplu, HCN , sunt întotdeauna polare, iar cele care conțin doi atomi identici, de tipul $\text{A}-\text{B}-\text{A}$, sunt polare sau nu, în funcție de structură.

Determinări experimentale ale momentului de dipol al moleculelor triatomice, pentru care sunt prezentate câteva exemple în Tabelul VIII.2, permit identificarea structurii moleculei.

Moleculele complexe de tipul AX_3 pot fi plane sau piramidale. Dacă atomul A este puternic polarizabil, structura moleculei este cea piramidală, iar molecula este polară.

Acest lucru este demonstrat experimental, de exemplu, pentru NH_3 , pentru care $p \neq 0$ [Figura VIII.5(a)], în timp ce, pentru molecule ca BF_3 sau BCl_3 , măsurătorile arată că $p=0$ și structura este plană [Figura VIII.5(b)].

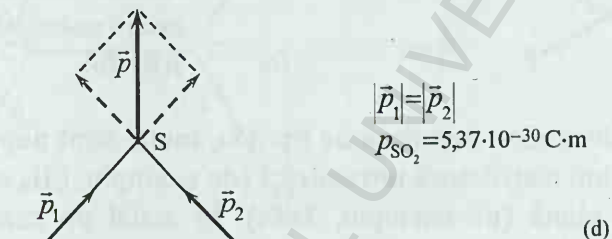
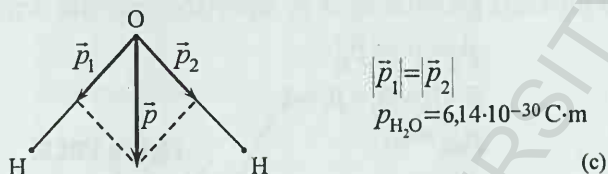
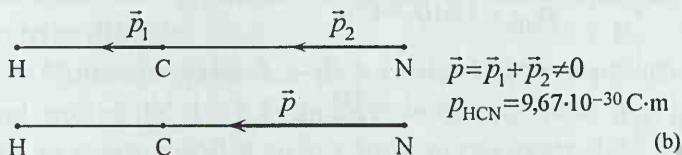
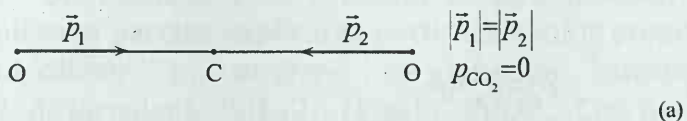


Figura VIII.4.

Modelul vectorial dipolar pentru moleculele triatomice CO_2 (a), HCN (b), H_2O (c) și SO_2 (d)

Tabel VIII.2. Momentele de dipol și structura unor molecule triatomice

Molecula	$p \text{ (C} \cdot \text{m)}$	$p \text{ (D)}$	Structura
H_2O	$6,14 \cdot 10^{-30}$	1,84	unghiulară
H_2S	$3,40 \cdot 10^{-30}$	1,02	"
SO_2	$5,37 \cdot 10^{-30}$	1,61	"
CS_2	0	0	liniară
CO_2	0	0	"

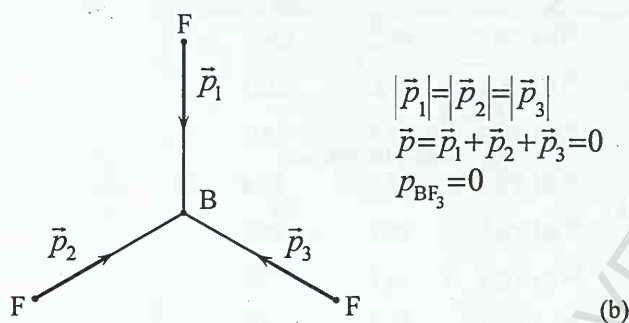
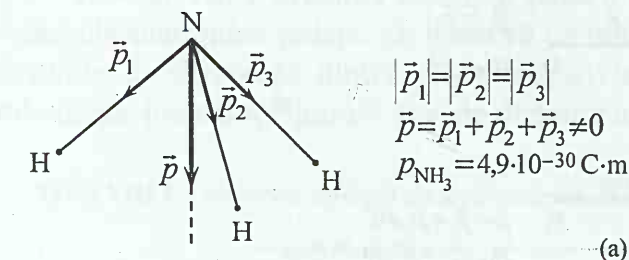


Figura VIII.5.

Modelul vectorial dipolar
pentru moleculele NH_3 (a)
și BF_3 (b)

Din grupul moleculelor complexe de tip AX_4 , multe sunt nepolare, de unde li se poate atribui o structură tetraedrică (de exemplu, CH_4 sau SiH_4), dar și una pătrată plană (de exemplu, XeF_4). În astfel de cazuri, sunt necesare și alte metode pentru a determina exact structura moleculei. Tabelul VIII.3 prezintă exemple pentru momentul de dipol al unor molecule de tip AX_3 și AX_4 .

Tabel VIII.3. Momentele de dipol ale unor molecule de tip AX_3 și AX_4

Molecula	$p \text{ (C} \cdot \text{m)}$	$p \text{ (D)}$	Molecula	$p \text{ (C} \cdot \text{m)}$	$p \text{ (D)}$
PH_3	$1,83 \cdot 10^{-30}$	0,55	CCl_4	0	0
PCl_3	$2,67 \cdot 10^{-30}$	0,80	SiH_4	0	0
ClF_3	$1,87 \cdot 10^{-30}$	0,56	CH_4	0	0
BrF_3	$4,13 \cdot 10^{-30}$	1,24	SF_4	$3,33 \cdot 10^{-30}$	1,0
AsF_3	$9,34 \cdot 10^{-30}$	2,80	SiCl_4	0	0
PF_3	$3,43 \cdot 10^{-30}$	1,03			
NH_3	$4,90 \cdot 10^{-30}$	1,47			

Un exemplu pentru modul în care modelul vectorial dipolar al moleculei permite explicarea particularităților proprietăților electrice ale moleculelor, în corelație cu structura acestora, este molecula 1,2-dicloretilenă $C_2H_2Cl_2$ (Figura VIII.6). Cei doi izomeri ai acestei molecule, cis- și trans-, care au simetrie diferită, prezintă proprietăți electrice diferite.

Molecula trans-1,2-dicloretilenă este nepolară [Figura VIII.6(a)], pe când molecula cis-1,2-dicloretilenă este polară [Figura VIII.6(b)], după cum se poate verifica prin compunerea vectorială a momentelor dipolare de legătură, ale căror direcție și sens sunt figurate cu săgeți.

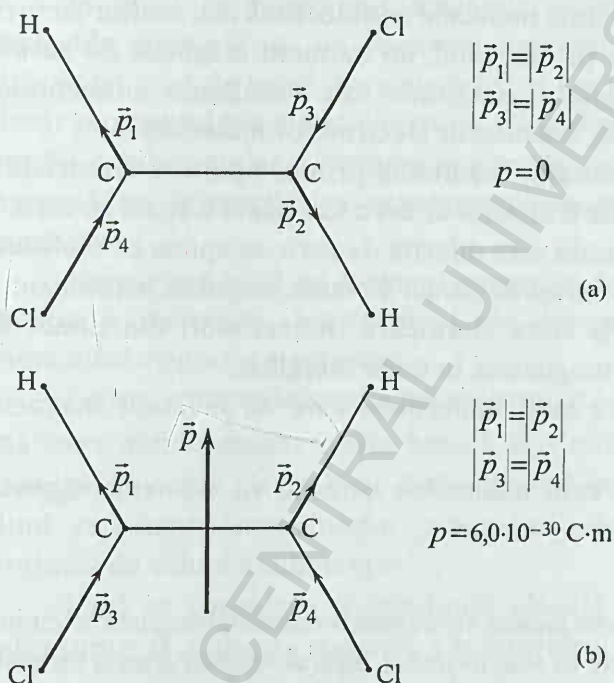


Figura VIII.6.

Modelul vectorial dipolar pentru
trans-1,2-dicloretilenă (a)
și cis-1,2-dicloretilenă (b)

- ◆ Proprietățile electrice ale moleculelor se află în corelație directă cu clasificarea acestora după structura spațială și, mai general, cu clasificarea moleculelor în grupuri punctuale de simetrie.

VIII.2. Proprietăți magnetice ale moleculelor

VIII.2.a. Momentul magnetic și susceptibilitatea magnetică

Proprietățile magnetice ale substanțelor se datorează momentelor magnetice ale constituenților lor atomici, interacțiunilor între momentele magnetice ale acestor particule, precum și interacțiunilor dintre momentele magnetice ale particulelor și un câmp magnetic extern.

În cele ce urmează, se va face referire, în special, la molecule, dar multe dintre aspectele descrise sunt valabile, în general, pentru sistemele atomice (atomi, ioni, molecule).

Momentul magnetic al unei molecule se datorează mai multor factori.

O moleculă posedă, în primul rând, un moment magnetic de natură electronică. Momentul magnetic electronic este rezultanta momentelor magnetice, orbitale și de spin, ale tuturor electronilor moleculei.

Rezultă de aici două situații. Rezultanta prin compunere vectorială a momentelor magnetice poate fi diferită de zero sau poate fi egală cu zero.

În cazul în care rezultanta este diferită de zero, se spune că molecula posedă un *moment magnetic propriu* sau un *moment magnetic permanent*.

Această mărime stă la baza clasificării moleculelor, din punct de vedere al proprietăților lor magnetice, în două categorii.

- *Moleculele paramagnetice* sunt moleculele care au moment magnetic propriu, $\bar{\mu} \neq 0$.
- *Moleculele diamagnetice* sunt moleculele care nu au moment magnetic propriu, adică $|\bar{\mu}| = 0$.
- ◆ Denumirea de *moment magnetic propriu*, referitoare la momentul magnetic electronic, deși utilizată curent, constituie un abuz de limbaj. Riguros, *moment propriu* înseamnă *moment de spin*, așa cum s-a prezentat în secțiunea IV.1, pe când în cazul descrierii proprietăților magnetice ale moleculelor este vorba despre un moment propriu rezultat din compunerea atât a momentelor de spin, cât și a celor orbitale. Cele două noțiuni trebuie înțelese corect, putând fi deosebite în funcție de context.
- ◆ Notăția $|\bar{\mu}|$ se referă la mărimea momentului magnetic, fiind utilizată pentru a evita confuzia cu permeabilitatea magnetică, notată, de obicei, μ .

Substanțele formate din molecule paramagnetice se numesc *substanțe paramagnetice*, iar cele formate din molecule diamagnetice se numesc *substanțe diamagnetice*.

Există și o a treia categorie de substanțe, *substanțele feromagnetice*, dar pentru acestea nu există un corespondent în categoria moleculelor. Constituenții atomici (atomi sau molecule) ai cristalelor feromagnetice sunt, într-adevăr, la nivel individual (în stare izolată), paramagnetici, dar la nivel de sistem cu număr mare de particule, adică în substanță, conduc la proprietăți particulare, descrise printr-un formalism cuantic.

În majoritatea cazurilor, momentele magnetice orbitale ale electronilor se compensează reciproc, astfel încât momentul magnetic propriu este numai rezultanta momentelor magnetice de spin.

În general, substanțele sunt paramagnetice, dacă atomii constituenți sau moleculele constituate au *electroni cu spin necompensat*.

În afară de momentul magnetic electronic, o serie de atomi și molecule prezintă și un *moment magnetic nuclear*, însă, din cauza diferenței mari de masă între electroni și nuclee, acesta este mult mai mic decât momentul magnetic electronic. Una dintre metodele importante de studiu a substanțelor, și anume rezonanța magnetică nucleară (RMN), se bazează pe interacțiunea momentului magnetic nuclear cu un câmp magnetic.

Moleculele au și un *moment magnetic de rotație*, datorat mișcării de rotație a moleculei, acesta fiind, de asemenea, mult mai mic decât momentul magnetic electronic.

Pentru caracterizarea stării magnetice a unei substanțe, se folosește mărimea numită *magnetizație*, notată $\vec{M}$, definită ca *momentul magnetic al unității de volum*. $\vec{M}$ indică, astfel, gradul de magnetizare al substanței, fiind rezultanta momentelor magnetice ale tuturor moleculelor din unitatea de volum a substanței.

Dacă se consideră o substanță plasată într-un câmp magnetic de intensitate $\vec{H}$, inducția magnetică în interiorul substanței este

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) = \mu_r \mu_0 \vec{H}, \quad (\text{VIII.35})$$

unde μ_r este permeabilitatea magnetică relativă a substanței, iar μ_0 reprezintă permeabilitatea magnetică a vidului.

Toți vectorii din relația (VIII.35) au aceeași direcție, astfel că se poate scrie simplu

$$B = \mu_0 (H + M) = \mu_r \mu_0 H, \quad (\text{VIII.36})$$

de unde rezultă că permeabilitatea magnetică relativă este

$$\mu_r = \frac{B}{\mu_0 H}. \quad (\text{VIII.37})$$

Susceptibilitatea magnetică este definită ca raportul dintre magnetizație și intensitatea câmpului magnetic, conform relației

$$\chi = \frac{M}{H}, \quad (\text{VIII.38})$$

de unde rezultă

$$\chi = \mu_r - 1. \quad (\text{VIII.39})$$

Se poate arăta că pentru substanțele paramagnetice și, respectiv, cele diamagnetice,

$$\begin{aligned} \text{paramagnetic} - B > \mu_0 H, \mu_r > 1, \chi > 0, \\ \text{diamagnetic} - B < \mu_0 H, \mu_r < 1, \chi < 0, \end{aligned} \quad (\text{VIII.40})$$

însă atât pentru substanțele paramagnetice, cât și pentru cele diamagnetice, $|\chi| < 1$.

La originea diamagnetismului se află legea lui Lenz, conform căreia un dipol magnetic, creat de curentul electric indus de către un câmp magnetic, se opune acelui câmp. Un diamagnet perfect, cum este, de exemplu, un superconductor, respinge în întregime fluxul magnetic din interiorul său, astfel încât $B=0$ și $\chi=-1$, dar pentru alte substanțe diamagnetice („non-superconductoare”), în general, $|\chi_{\text{diamagnetic}}| < 10^{-5}$.

Desigur, în vid $\chi=0$.

Pentru substanțele paramagnetice, χ are, de asemenea, valori mici, fiind totuși mai mare decât în cazul substanțelor diamagnetice, tipic $\chi_{\text{paramagnetic}} \sim 10^{-4}$.

Ordinele de mărime pot varia însă destul de mult, în special în cazul substanțelor paramagnetice (Tabelul VIII.5).

În prezența unui câmp magnetic puternic, substanțele diamagnetice sunt respinse slab de către câmp, iar substanțele paramagnetice sunt atrase slab de către acesta. Acest comportament corespunde faptului că χ are valori mici pentru ambele tipuri de substanțe, dar de semne opuse.

- ♦ În cazul substanțelor feromagnetice, susceptibilitatea poate ajunge până la valori de ordinul 10^5 . Feromagnetismul se datorează magnetizației spontane, prezentă în unele materiale în absența unui câmp magnetic extern. Singurele elemente feromagnetice sunt Fe, Co, Ni, Gd și Dy, dar multe combinații chimice și aliaje ale acestor elemente sunt, de asemenea, feromagnetice. Există o legătură strânsă între feromagnetism și paramagnetism, deoarece numai acele cristale ale căror atomi (sau molecule) sunt, la nivel individual, paramagnetici, au proprietăți care pot conduce la feromagnetism.

Susceptibilitatea definită în relația (VIII.38) este o mărime adimensională, însă ceea ce se notează simplu cu χ este, de fapt, *susceptibilitatea volumică*.

În practică, se folosește în mod curent și *susceptibilitatea masică*, notată χ_g , definită ca susceptibilitatea magnetică a unității de masă a substanței, de unde rezultă

$$\chi_g = \frac{\chi}{\rho} \quad (\text{VIII.41})$$

unde ρ este densitatea substanței.

O altă mărime folosită curent este *susceptibilitatea molară*, notată χ_m , care reprezintă susceptibilitatea magnetică a unui mol de substanță, de unde rezultă

$$\chi_m = \chi_g A = \chi \frac{A}{\rho}, \quad (\text{VIII.42})$$

unde A este masa molară, simbolul fiind utilizat pentru a evita confuzia cu magnetizația (în chimie, A reprezintă, de obicei, masa atomică, iar M masa molară).

χ_g se exprimă în SI în m^3/kg , iar în sistemul cgs („centimetru-gram-secundă”), folosit des în practică, în cm^3/g . χ_m se exprimă în SI în m^3/mol , iar în unități cgs, în cm^3/mol .

VIII.2.b. Molecule diamagnetice

Descrierea proprietăților moleculelor diamagnetice poate fi făcută în analogie cu descrierea moleculelor nepolare, în sensul că moleculele diamagnetice nu au moment magnetic propriu, însă au *un moment magnetic indus* sub acțiunea unui câmp magnetic extern.

Conform legii inducției, momentul magnetic indus se opune câmpului magnetic inductor, astfel încât pentru substanțele diamagnetice inducția câmpului magnetic în substanță este mai mică decât inducția câmpului magnetic aplicat, de unde rezultă

$$B < \mu_0 H, \quad \mu_r < 1, \quad \chi < 0. \quad (\text{VIII.43})$$

Proprietățile diamagnetice sunt independente de temperatură.

Diamagnetismul este o proprietate generală a substanței, deoarece câmpul magnetic induce momente magnetice în molecule *indiferent de natura acestora*.

Cu toate acestea, *momentele magnetice induse sunt mult mai mici decât cele permanente* (la fel ca în cazul momentelor electrice induse), încât pot fi greu observate în cazul substanțelor paramagnetice. Măsurătorile experimentale asupra momentelor induse se restrâng, astfel, numai la substanțele pur diamagnetice, formate din atomi, ioni sau molecule care nu posedă un moment magnetic de natură electronică.

Fundamentarea teoretică a diamagnetismului este foarte dificilă.

Prima relație pentru susceptibilitatea diamagnetică a fost propusă de Langevin, fiind obținută printr-o metodă clasică. Ecuația lui Langevin pentru susceptibilitatea magnetică molară este valabilă însă numai pentru sistemele atomice care conțin un singur nucleu.

În cazul moleculelor, metodele clasice nu mai sunt aplicabile, fiind necesară tratarea cuantică.

Pentru calculul exact al susceptibilității magnetice, în tratarea cuantică, se folosesc funcțiile de undă ale stărilor electronice ale moleculei. Dar acestea sunt greu de calculat cu precizie, chiar pentru moleculele biatomice, cu eventuala excepție a moleculei de hidrogen sau, mai exact, a ionului molecular H_2^+ , și cu atât mai mult pentru moleculele complexe. Din acest motiv, sunt propuse diferite formule de calcul, obținute prin metode aproximative sau chiar pe cale empirică.

Tabelul VIII.4 prezintă câteva exemple pentru susceptibilitatea diamagnetică molară a atomilor și moleculelor. În general, ordinul de mărime al susceptibilității diamagnetice molare este $10^{-6} - 10^{-5} \text{ cm}^3 / \text{mol}$ în unități cgs.

Exemple de atomi diamagnetici sunt atomii gazelor inerte, care în stare fundamentală au pături electronice complete, astfel încât toate momentele magnetice, atât cele orbitale, cât și de spin, se compensează reciproc. Acești atomi se găsesc în starea 1S_0 , dar mulți alți atomi sunt, de asemenea, diamagnetici.

Pot fi date foarte multe exemple de molecule diamagnetice, deoarece majoritatea moleculelor sunt diamagnetice.

O moleculă conține, de obicei, un număr par de electroni, care sunt grupați în perechi $\uparrow\downarrow$, cu spinii orientați în direcții opuse, astfel încât momentele lor magnetice se anulează reciproc.

Dacă se acceptă faptul că legăturile chimice se formează prin perechi de electroni cu spini antiparaleli $\uparrow\downarrow$, rezultă că moleculele aflate în starea fundamentală nu au un moment magnetic de natură electronică și sunt diamagnetice. Există însă și excepții de la această regulă.

Tabel VIII.4. Susceptibilitatea magnetică molară a unor atomi și molecule diamagnetice simple

Atomul	χ (cm ³ /mol)	Molecula	χ (cm ³ /mol)	Molecula	χ (cm ³ /mol)
He (g)	$-2,02 \cdot 10^{-6}$	H ₂ (g)	$-3,99 \cdot 10^{-6}$	SF ₆ (g)	$-44,0 \cdot 10^{-6}$
Ne (g)	$-6,96 \cdot 10^{-6}$	N ₂ (g)	$-12,0 \cdot 10^{-6}$	H ₂ O (l)	$-12,96 \cdot 10^{-6}$
Ar (g)	$-19,32 \cdot 10^{-6}$	Br ₂ (g)	$-73,5 \cdot 10^{-6}$	HCl (l)	$-22,6 \cdot 10^{-6}$
Kr (g)	$-29,0 \cdot 10^{-6}$	CO (g)	$-9,80 \cdot 10^{-6}$	HF (l)	$-8,60 \cdot 10^{-6}$
Xe (g)	$-45,5 \cdot 10^{-6}$	CO ₂ (g)	$-21,0 \cdot 10^{-6}$	Cl ₂ (l)	$-40,4 \cdot 10^{-6}$
Be	$-9,00 \cdot 10^{-6}$	NH ₃ (g)	$-16,3 \cdot 10^{-6}$	NaCl	$-30,2 \cdot 10^{-6}$
B	$-6,70 \cdot 10^{-6}$	SiH ₄ (g)	$-20,4 \cdot 10^{-6}$	KCl	$-38,8 \cdot 10^{-6}$

Notă: Valorile corespund temperaturii 285–300 K. Simbolurile dintre paranteze se referă la starea de agregare (g – gaz, l – lichid), iar acolo unde nu se specifică este vorba, de obicei, despre starea solidă cristalină.

VIII.2.c. Molecule paramagnetice

Comportamentul moleculelor paramagnetice în câmp magnetic este analog celui al moleculelor polare în câmp electric, fiind rezultatul *alinierii parțiale* a momentelor magnetice permanente sub acțiunea câmpului magnetic.

La aplicarea unui câmp magnetic uniform, momentele magnetice elementare au tendința să se *orienteze*, astfel încât energia de interacțiune cu câmpul aplicat să fie *minimă*. Energia de interacțiune între un moment magnetic $\vec{\mu}$ și un câmp magnetic de inducție $\vec{B}$ este

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -|\vec{\mu}|B \cos(\vec{\mu}, \vec{B}). \quad (\text{VIII.44})$$

Energia este minimă atunci când unghiul dintre vectorii $\vec{\mu}$ și $\vec{B}$ este 0°, adică atunci când $\vec{\mu}$ și $\vec{B}$ au aceeași direcție și același sens. Rezultă, așadar, că sub acțiunea unui câmp magnetic, momentele magnetice tind să se orienteze, astfel încât să se *alinieze după direcția și sensul câmpului*.

Alinierea nu este perfectă, pentru că ciocnirile între molecule, pe fondul agitației termice, modifică orientarea momentelor magnetice.

Gradul de aliniere al momentelor magnetice în câmp magnetic depinde de temperatură, fiind cu atât mai mare, cu cât temperatura este mai scăzută.

La limită, în cazul alinierii perfecte a tuturor momentelor magnetice din substanță, se atinge așa-numita *magnetizație de saturație*

$$M = n_0 |\vec{\mu}|, \quad (\text{VIII.45})$$

unde n_0 este numărul de atomi sau molecule din unitatea de volum.

Indiferent de gradul de aliniere a momentelor magnetice, inducția magnetică într-o substanță paramagnetică este mai mare decât inducția câmpului aplicat, astfel încât

$$B > \mu_0 H, \quad \mu_r > 1, \quad \chi > 0. \quad (\text{VIII.46})$$

La baza teoriei cuantice a paramagnetismului stă teoria clasică a lui Langevin. În această teorie, se calculează momentul magnetic mediu al moleculelor (sau atomilor) din unitatea de volum, ținând cont de orientarea momentelor magnetice după diferite unghiuri față de direcția câmpului aplicat. Se calculează, apoi, magnetizația, vector care are direcția câmpului aplicat, prin înmulțirea momentului magnetic mediu cu numărul de molecule din unitatea de volum. Prin acest raționament, se demonstrează că susceptibilitatea paramagnetică este

$$\chi \approx \frac{n_0 \mu_0 |\vec{\mu}|^2}{3KT}, \quad (\text{VIII.47})$$

în care K este constanta Boltzmann, iar T temperatura.

Formula (VIII.47) este cu semnul „ $\approx$ ”, la fel ca formula (VIII.31), care descrie polarizația unui gaz format din molecule polare sub acțiunea câmpului electric. În cazul interacțiunii cu un câmp magnetic, aproximația depinde de valoarea inducției câmpului magnetic aplicat, fiind valabilă pentru câmpuri în care

$$|\vec{\mu}| \cdot B \ll KT. \quad (\text{VIII.48})$$

Această condiție se respectă, practic, întotdeauna, deoarece momentul magnetic electronic este de ordinul magnetonului Bohr ($\mu_B = 9,27 \cdot 10^{-24}$ J/T), astfel încât relația (VIII.47) poate fi scrisă cu semnul „ $=$ ”.

Dacă se înmulțește relația (VIII.47) cu volumul molar, se obține susceptibilitatea paramagnetică molară

$$\chi_m = \frac{N_A \mu_0 |\vec{\mu}|^2}{3KT}. \quad (\text{VIII.49})$$

Dependența de temperatură a susceptibilității paramagnetice apare explicit în formulele (VIII.47) și (VIII.49).

♦ Formula generală a susceptibilității paramagnetice este

$$\chi = \frac{n_0 \mu_0 |\bar{\mu}|}{B} \mathcal{L} \left(\frac{|\bar{\mu}| B}{KT} \right),$$

unde $\mathcal{L} \left(\frac{|\bar{\mu}| B}{KT} \right)$ este funcția lui Langevin, $\mathcal{L}(x) = \coth x - \frac{1}{x}$. La limită, pentru $x \ll 1$, adică (VIII.48), relația generală a susceptibilității paramagnetice trece în forma (VIII.47).

În teoria clasică a lui Langevin, se consideră că este posibilă orice orientare a momentului magnetic față de direcția câmpului aplicat, astfel încât toate valorile unghiului între vectorii $\bar{\mu}$ și $\bar{B}$ au probabilități egale.

Teoria cuantică arată însă că momentul magnetic după axa z , definită de direcția câmpului magnetic $\bar{B}$, nu poate lua decât un ansamblu de valori discrete. Aceasta înseamnă că momentul magnetic nu poate avea decât anumite orientări determinate în spațiu, iar unghiul dintre $\bar{\mu}$ și $\bar{B}$ ia un ansamblu discret de valori.

Introducerea acestei corecții în calculul momentului magnetic mediu al moleculelor din unitatea de volum conduce la expresia corectă a susceptibilității paramagnetice.

Dacă se ia ca exemplu un atom cu mai mulți electroni, conform descrierii din secțiunea IV.2.b, mărimea momentului magnetic este

$$|\bar{\mu}_J| = g_J \sqrt{J(J+1)} \mu_B, \quad (\text{VIII.50})$$

unde J este numărul cuantic rezultat, g_J factorul giromagnetic, iar μ_B magnetonul Bohr (momentul magnetic elementar).

Componenta momentului magnetic după axa z este

$$|\bar{\mu}_{J(z)}| = g_J m_J \mu_B, \quad (\text{VIII.51})$$

unde m_J este numărul cuantic magnetic total, care poate lua $2J+1$ valori, $m_J = J, J-1, \dots, -J$.

Energia de interacțiune cu câmpul magnetic de inducție B devine

$$E = g_J m_J \mu_B B. \quad (\text{VIII.52})$$

Cu aceste relații se obține relația pentru susceptibilitatea paramagnetică molară

$$\chi_m = \frac{N_A \mu_0 g_J^2 J(J+1) \mu_B^2}{3KT} \quad (\text{VIII.53})$$

Se poate observa faptul că această formulă poate fi scrisă simplu, prin înlocuirea mărimii momentului magnetic, dată de relația cuantică (VIII.50), în relația clasică (VIII.49), dar este important de reținut că formula (VIII.53) este obținută printr-un formalism cuantic riguros.

Formula completă a susceptibilității magnetice, în cazul sistemelor atomice paramagnetice, ar trebui să conțină și contribuția susceptibilității diamagnetice, datorate momentelor de dipol induse în câmp magnetic, însă aceasta are o valoare cu câteva ordine de mărime mai mică față de susceptibilitatea paramagnetică și poate fi, de cele mai multe ori, neglijată.

Există relativ puține molecule paramagnetice, cel puțin în comparație cu numărul moleculelor diamagnetice, din motivele descrise în paragraful precedent. Tabelul VIII.5 prezintă, astfel, câteva exemple. Ordinul de mărime al susceptibilității paramagnetice molare poate varia într-un interval foarte larg, $10^{-6} - 10^{-1} \text{ cm}^3 / \text{mol}$ în unități cgs.

Tabel VIII.5. Susceptibilitatea magnetică molară a unor substanțe paramagnetice

Substanța	$\chi \text{ (cm}^3/\text{mol)}$	Substanța	$\chi \text{ (cm}^3/\text{mol)}$
O ₂ (s, 54 K)	$10200 \cdot 10^{-6}$	Na ₂ Cr ₂ O ₇	$55 \cdot 10^{-6}$
O ₂ (l, 90 K)	$7699 \cdot 10^{-6}$	PtF ₄	$445 \cdot 10^{-6}$
O ₂ (g)	$3449 \cdot 10^{-6}$	NiSO ₄	$4005 \cdot 10^{-6}$
O ₃ (l)	$6,7 \cdot 10^{-6}$	CuCl ₂	$1080 \cdot 10^{-6}$
NO (s, 90 K)	$19,8 \cdot 10^{-6}$	TiF ₃	$1300 \cdot 10^{-6}$
NO (l, 118 K)	$114,2 \cdot 10^{-6}$	CoSO ₄	$10000 \cdot 10^{-6}$
NO (g)	$1461 \cdot 10^{-6}$	FeF ₃	$13760 \cdot 10^{-6}$
NO ₂ (g)	$150 \cdot 10^{-6}$	Dy ₂ O ₃	$89600 \cdot 10^{-6}$

Notă: Valorile corespund temperaturii 285–300 K, în afară de cazul în care sunt specificate între paranteze. Simbolurile dintre paranteze se referă la starea de agregare (g – gaz, l – lichid, s – solid), iar acolo unde nu se specifică, este vorba, de obicei, despre starea solidă cristalină.

Moleculele paramagnetice conțin, datorită structurii lor electronice, electroni cu spin necompensat.

Astfel de molecule sunt, de exemplu, radicalii liberi, în stare solidă, lichidă sau gazoasă. Un radical este o specie moleculară care are un număr impar de electroni, ceea ce înseamnă, de obicei, că un electron are spin necompensat. Aceasta este și explicația pentru reactivitatea chimică puternică a radicalilor.

Cel mai simplu exemplu din această categorie este monoxidul de azot NO, în care ultima pătură conține 9 electroni (5 electroni de la azot și 4 de la oxigen), iar măsurătorile magnetice confirmă faptul că un electron are spin necompensat.

Există, de asemenea, molecule care, deși au număr par de electroni, se abat de la regula perechilor de electroni cu spin opus $\uparrow\downarrow$, având, astfel, electroni cu spin necompensat.

Exemplul cel mai cunoscut din această categorie este molecula de oxigen O₂. O₂ are 16 electroni, dar aceștia nu formează, în stare normală, pături complete. Molecula de oxigen are doi electroni cu spini paraleli, numărul cuantic de spin rezultat fiind $S=1$. De altfel, structura electronică a moleculei nu poate fi explicată prin metoda legăturilor de valență (perechilor de electroni), ci prin metoda LCAO (prezentată în secțiunea VI.1).

Paramagnetismul moleculei de oxigen poate fi demonstrat printr-un experiment simplu. Dacă se pune într-un vas oxigen lichid și se aduce un magnet în apropierea acestuia, lichidul este atras către magnet.

De asemenea, atomii multora dintre elementele de tranziție, precum și ai pământurilor rare, conțin spini electronici necompensați, ceea ce conduce la un paramagnetism pronunțat al compușilor în stare solidă formați din acești atomi.

CONSTANTE FIZICE ȘI FACTORI DE CONVERSIE UZUALI ÎN FIZICA ATOMULUI ȘI MOLECULEI

Constante fizice uzuale

sarcina electronului	$e = 1,60219 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
electron volt	$1 \text{ eV} = 1,60219 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
constanta Planck	$h = 6,62618 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} =$ $= 4,1375 \cdot 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s}$ $\hbar = h / 2\pi = 1,05459 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
viteza luminii	$c = 2,997925 \cdot 10^8 \text{ m/s}$
masa de repaus a electronului	$m_0 = 9,10953 \cdot 10^{-31} \text{ kg} =$ $= 0,0005486 u =$ $= 0,511003 \text{ MeV} / c^2$
unitatea atomică de masă	$u = \text{Da (Dalton)} =$ $= 1,667053886 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
factorul de conversie masă – energie	$1 u = (1/12) {}^{12}_6\text{C} = 931,502 \text{ MeV} / c^2$
permitivitatea electrică a vidului	$\epsilon_0 = 8,8541878 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$
permeabilitatea magnetică a vidului	$\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ H/m} =$ $= 1,256637 \cdot 10^{-6} \text{ H/m}$
constanta forței coulombiene	$1/4\pi\epsilon_0 = 8,98755 \cdot 10^9 \text{ N} \cdot \text{m}^2/\text{C}^2$
constanta Boltzmann	$K_B = 1,38066 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$
numărul (constanta) lui Avogadro	$N_A = 6,02214199 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Comparații de constante fizice uzuale

energia atomului de hidrogen în stare fundamentală	$E_H = -R_\infty hc = -\frac{m_0 e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2} =$ $= -13,6058 \text{ eV}$
raza primei orbite Bohr	$a_0 = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi e^2 m_0} = 0,5291782 \text{ Å}$
energia fotonului	$h\nu = 4,1357 \cdot 10^{-15} \cdot \nu \text{ eV}$ $h\nu = hc\tilde{\nu} = hc/\lambda = 1,23985 \cdot 10^{-6} / \lambda \text{ eV}$
potențialul coulombian	$e^2 / 4\pi\epsilon_0 r = 1,43998 \cdot 10^{-9} \text{ eV/r}$
KT (la 300K)	$K_B T = 2,5852 \cdot 10^{-2} \text{ eV}$
magnetonul Bohr	$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m} = 9,27409 \cdot 10^{-24} \text{ J/T}$

Factori de conversie pentru unități atomice ale energiei

	eV	kJ/mol	kcal/mol
eV	1	96,5	2,31
kJ/mol	0,0104	1	0,24
kcal/mol	0,04336	4,184	1

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

1. Borcia, G., *Fizica atomului și moleculei: note de curs și aplicații*, Editura Sedcom Libris, Iași, 2006
2. Borcia, G., *Introducere în teoria cuantică a atomului și moleculei*, Editura Sedcom Libris, Iași, 2006
3. Brandsen, B. H., Joachain, C. J., *Physics of Atoms and Molecules*, Longman Group Limited, London and New York, 1983
4. Cox, P. A., *Introduction to Quantum Theory and Atomic Structure*, Oxford University Press, Inc., New York, 1996
5. Eisberg, R., Resnick, R., *Quantum Physics of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei, and Particles*, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1985
6. Gerloch, M., *Orbitals, Terms, and States*, John Wiley & Sons, Canada, 1986
7. Grecu, V., *Fizica moleculei*, Editura Universității București, 1986
8. Matthews, P. S. C., *Quantum chemistry of atoms and molecules*, Cambridge University Press, 1986
9. Murgulescu, I. G., *Introducere în chimia fizică*, vol. I.1. *Atomi. Molecule. Legătură chimică*, Editura Academiei RSR, București, 1976
10. Orchin, M., Jaffe, H. H., *Symmetry, Orbitals, and Spectra*, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1971
11. Richards, W. G., Scott, P. R., *Energy Levels in Atoms and Molecules*, Oxford University Press Inc., New York, 1994
12. Spolschi, E., *Fizica atomică*, Editura Tehnică, București, 1974
13. Toma, M. ș.a., *Lucrări practice de fizica atomului. Modele atomice*, Editura Universității „Alexandru Ioan Cuza”, Iași, 1996
14. Țibu, M., *Fizica atomului și moleculei*, P. I, fasciculul I și fasciculul II, P. a II-a, Editura Universității „Alexandru Ioan Cuza”, Iași, 1985
15. Țibu, M. ș.a., *Fizica atomului și moleculei*, Lucrări practice, Editura Universității „Alexandru Ioan Cuza”, Iași, 1985
16. Weidner, R. T., Sells, R. L., *Elementary Modern Physics*, Allyn and Bacon, Inc., Boston, 1980
17. White, H. E., White, D. H., Gould, M., *Physics: an Experimental Science*, D. Van Nostrand Company, Inc, Princeton, New Jersey, 1968

B.C.U. „M. EMINESCU” IAȘI
FIZICĂ

Tipărită la Tipografia SEDCOM LIBRIS Iași
Sos. Moara de Foc nr. 4, cod 700527, Iași, România
Tel.: +40 232 234 582, e-mail: tipografia@sedcom.ro

Tiraj realizat: 50 exemplare

www.editurasedcomlibris.ro

editura

I.S.B.N.: 978-973-670-136-8



libris



9 789736 701368